

Série A , n° 2917

N° d'ordre : 3788

T H E S E S

présentées

à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ES SCIENCES PHYSIQUE

par

Hubert FRITEL

1^{ère} THESE : "Contribution à l'étude des cétones éthyléniques
en série alicyclique "

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Juin 1956 devant la Commission d'examen.

MM. PREVOST

Président

NORMANT

BARCHEWITZ

}
}
}

Examineurs.

Série A , n° 2917

N° d'ordre : 3788

T H E S E S

présentées

à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ES SCIENCES PHYSIQUE

par

Hubert FRITEL

1^{ère} THESE : "Contribution à l'étude des cétones éthyléniques
en série alicyclique "

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Juin 1956 devant la Commission d'examen.

MM. PREVOST

Président

NORMANT

BARCHEWITZ

)
)
)

Examineurs.



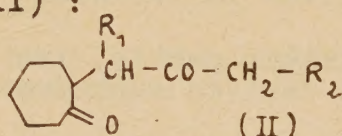
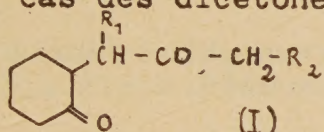
A mes PARENTS

en témoignage de ma profonde affection

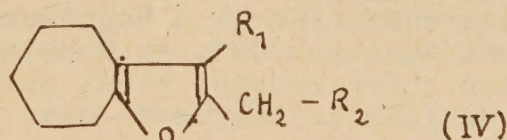
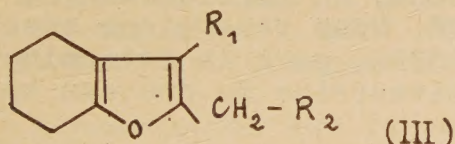
Nous avons effectué ce travail au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Polytechnique, dirigé par Monsieur P. BARANGER, à qui nous tenons à exprimer notre gratitude.

INTRODUCTION

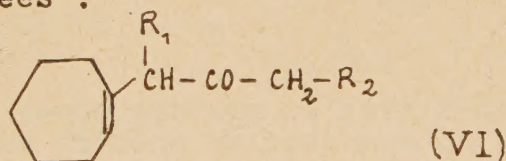
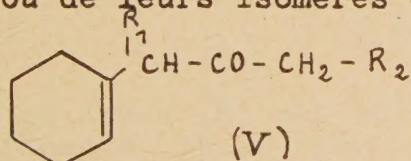
Le but initial du présent travail était la préparation et l'étude des dicétones 1-4 du type (I) et (II) intermédiaires dans la synthèse des furannes et de pyrroles bicycliques, d'indanones substitués dans le cas des dicétones (I) et d'azulènes substitués dans le cas des dicétones du type (II) :



Au début de notre étude, seule la carbéthoxy-1-acétonyl-1-cyclohexanone était connue; elle avait été préparée par Islam et Raphaël (1) à partir du bromure de propargyle et de la carbéthoxy-cyclohexanone. Après quelques études préliminaires, nous avons envisagé comme première méthode de synthèse, des dicétones (I) et (II) la coupure hydrolytique des furannes du types III et IV:



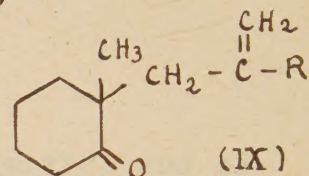
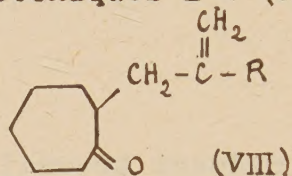
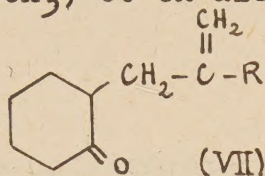
Ces furannes pouvant être obtenus par la méthode aux sultones de Morel et Verkade (2) à partir des cétones éthyléniques du type V et VI ou de leurs isomères conjuguées :



Dans la première partie de nos recherches, nous étudions la préparation des cétones V et VI (avec $R_1 = H$ ou CH_3 et $R_2 = H$) par un procédé légèrement différent de ceux employés jusqu'ici et permettant l'obtention de cétones β - γ -éthyléniques pratiquement pures, nous introduisons une nouvelle méthode de préparation des furannes III et IV (oxydation à l'aide de l'acide perbenzoïque, suivie d'un réarrangement en milieu acide).

Nous montrerons enfin que la coupure hydrolytique de ces furannes ne conduit pas, en général, aux dicétones 1-4 attendues.

Devant l'échec partiel de cette première méthode, tout au moins en ce qui concerne la synthèse des dicétones 1-4, nous avons envisagé une deuxième méthode devant permettre l'obtention de celles-ci lorsque $R_1 = R_2 = H$. La deuxième partie de nos recherches comprend la préparation des cétones éthyléniques du type VII, VIII et IX et l'étude de leur transformation, par l'intermédiaire du glycol, en dicétones 1-4 ($R = CH_3$) et en aldéhydes cétoniques 1-4 ($R = H$) :



La méthode réussit pleinement et permet donc l'accès par cyclisation au pyrroles et aux bicyclonononones et décénones correspondantes. Cette étude constitue la troisième partie de notre travail.

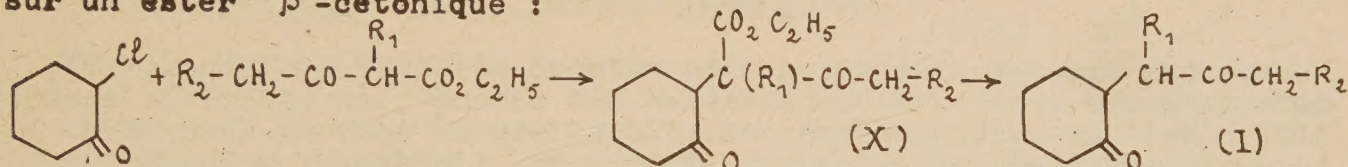
Dans une quatrième partie, les spectres d'absorption dans l'infrarouge de quelques dérivés sont rassemblés et discutés.

Nous voulons remercier bien vivement, Monsieur ETIENNE pour avoir mis à notre disposition le spectrographe ultra-violet et le service d'analyse du Collège de France; nous pensons, en particulier, à Mademoiselle CHEVALIER et à Monsieur LEGER. Nous remercions aussi tout spécialement Monsieur GUY, et Monsieur HESPEL, pour la détermination des spectres infra-rouges, ainsi que la Directrice du nouveau service d'analyse de l'Ecole Polytechnique.

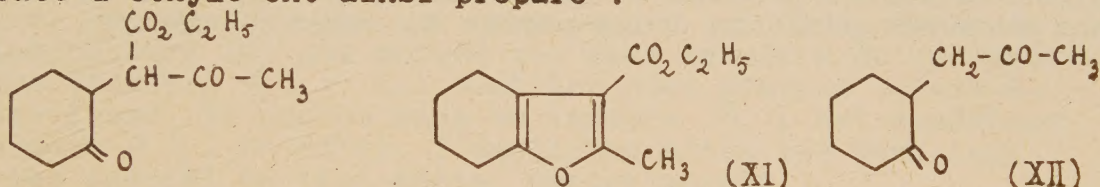
ETUDE PRELIMINAIRE

Pour préparer les dicétones 1-4 du type (I) et (II) nous pouvions envisager les méthodes suivantes :

1) Condensation de 1' α chlorocyclohexanone ou cycloheptanone sur un ester β -cétonique :

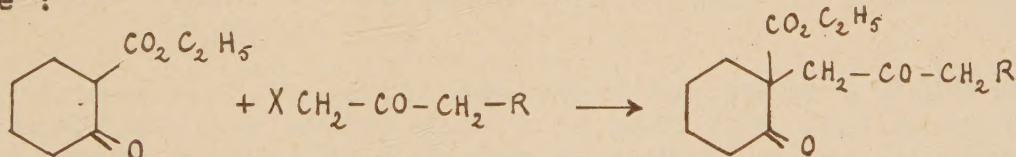


Ebel, Huber et Brunner (3) partant de 1' α -chlorocyclohexanone et de l'acétylacétate d'éthyle ont ainsi préparé :



mais ces auteurs indiquent que la décarbéthoxylation fournit seulement 3% de dicétones (XII) (E = 112°, pression non indiquée, pas de preuve de structure). Kühn (4) cependant, à partir des mêmes corps, obtient le furanne correspondant (XI) avec un rendement de 30%.

2) Condensation sur la carbéthoxy-2-cyclohexanone d'une dêtone- α -halogénée :

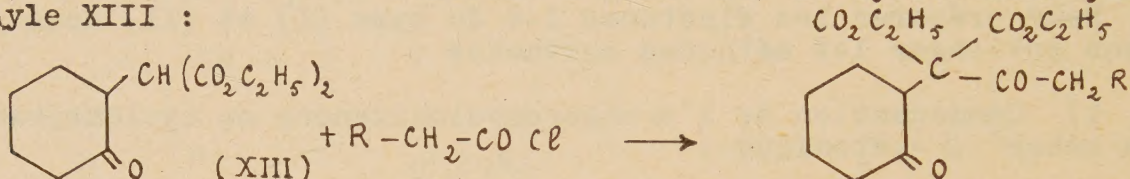


Fusco et Trave (5) ont obtenu par cette méthode, à partir de labrom-acétophénone et en opérant dans le toluène en présence de sodium en poudre, la phénacyl-2-cyclohexanone. Nous avons répété cette expérience pour préciser les conditions opératoires lors de la décarbéthoxylation. Mais lorsque nous avons tenté d'effectuer la même réaction avec la bromacétone (dans le benzène en présence de sodium ou de potassium en poudre) nous n'avons obtenu aucun produit défini. Islam et Raphaël (1) avaient tenté en vain la même expérience en utilisant la chloracétone et l'amidure de sodium. Sans doute obtient-on un mélange de produits O et C alcoylés.

Nous avons aussi essayé une méthode analogue, la condensation directe de la bromacétone sur la cyclohexanone à l'aide d'une solution benzénique de tertioamylate de sodium; nous n'avons rien obtenu.

Cependant, Jacquier et Lanet (6) dans une communication, déclarent avoir préparé l'acétonyl-2-cyclohexanone XII à partir de la cyclohexanone et de la bromacétone, la réaction étant effectuée en présence de tertibutylate de potassium; ces mêmes auteurs ont obtenu également la dicétone XII par application de la réaction de Nef à la (nitro-2'-propyl)-2-cyclohexanone, mais ne donnent ni précisions ni aucunes constantes physiques.

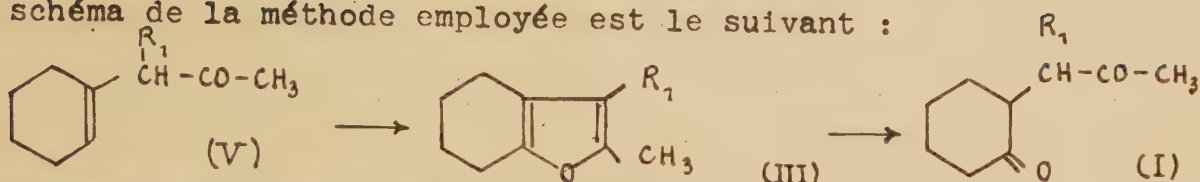
3) Condensation d'un chlorure d'acide sur le cyclohexanonymalonate d'éthyle XIII :



Nous avons préparé XIII suivant la méthode de Coker et Hornsby (7), mais tous nos essais de condensation ont échoué ; en effet, le diester XIII n'est pas stable en présence d'éthylate de sodium. Hurd et McAuley (8) dans une réaction semblable entre l'acétonyl malonate d'éthyle et l'iodure d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium n'ont pas le produit de condensation prévu, mais seulement des résines avec récupération d'une partie du corps de départ.

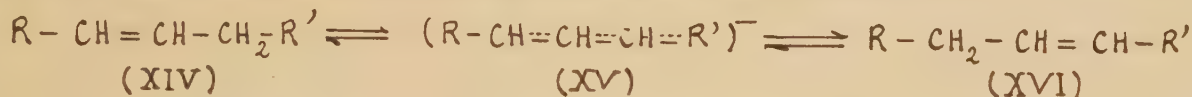
PREMIERE PARTIE

Le schéma de la méthode employée est le suivant :



I - PREPARATION des CETONES β, γ -ETHYLENIQUES.

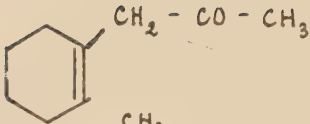
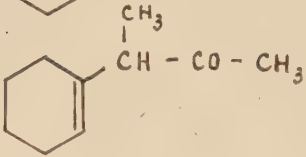
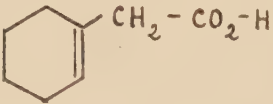
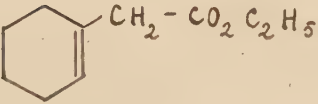
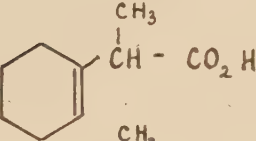
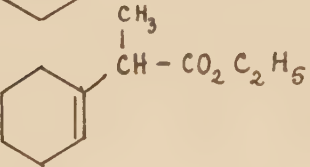
Dans la préparation des furannes par la méthode aux sultones de Morel et Verkade (2), on peut utiliser les cétones β, γ -éthyléniques, les cétones α, β -éthyléniques conjuguées, correspondantes ou bien un mélange des deux isomères : le produit final est le même. Cependant, nous avons voulu, dès le début de nos recherches, opérer avec des cétones ne possédant autant que possible qu'un faible pourcentage de l'autre isomère; or, dans le cas qui nous occupe ici, Kon, Linstead et leurs collaborateurs (9) ont montré que dans la série du cyclohexène, ce sont les isomères β, γ qui sont les plus stables, c'est-à-dire qu'à l'équilibre, le pourcentage en isomère β, γ est supérieur à celui en isomère $\alpha \beta$. En effet, l'équilibre entre les deux isomères est un cas spécial de tautomérisation prototropique :



et les 2 tautomères XIV et XVI sont convertis en l'ion commun XV avec une vitesse qui dépend précisément du groupe fonctionnel R' (Dewar, p. 105), la vitesse allant en croissant dans le sens :



Ainsi les acides sont convertis seulement lentement à chaud par les alcalis, alors que les méthylcétones le sont très facilement et par conséquent, sont difficiles à isoler sous forme pure. Cependant, dans le cas d'une cétone telle que la cyclohexénylpropanone XVII un autre phénomène va jouer : c'est le phénomène d'"I-strain" (10); Schechter a montré que dans le cas d'un composé possédant un cycle à 6 carbones, la tension était plus grande lorsque la double liaison était exocyclique que lorsqu'elle était endocyclique; ainsi à l'équilibre dans l'éthylate de sodium nous avons (9) :

(XVII)		29%	isomère	$\alpha \beta$
(XVIII)		0%	"	$\alpha \beta$
(XIX)		12%	"	$\alpha \beta$
(XX)		40%	"	$\alpha \beta$
(XXI)		32%	"	$\alpha \beta$
(XXII)		5%	"	$\alpha \beta$

Dans le cas d'un cycle à 5 carbones, c'est la forme $\alpha \beta$ qui est grandement favorisée alors que dans le cas d'un cycle à 7 carbones, il semble que le pourcentage en isomère $\beta \gamma$ soit favorisé, mais moins nettement que dans le cas d'un cycle à 6 carbones (les exemples sont peu nombreux).

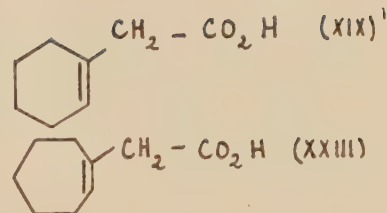
Pour préparer les cétones β, γ -éthyléniques du type V ou VI, deux méthodes sont signalées dans la littérature :

- condensation en présence d'un alcoolate de sodium de la cyclohexanone sur une cétone aliphatique (ex. l'acétone) ou un ester acétylacétique (11) ;
- réaction entre un chlorure d'acide ou un nitrile β, γ -éthylénique et un organozincique (Blaise-Marie) (9 d, 12) ou un organomagnésien (Grignard) (13).

Cependant, ces deux méthodes, surtout la première, ne donnent pas d'excellents rendements et fournissent toujours un mélange de cétones isomères difficiles à séparer par distillation. Nous nous sommes efforcés d'améliorer la deuxième méthode tant au point de vue du rendement qu'au point de vue de la pureté des corps préparés. Pour cela, nous avons utilisé un procédé légèrement différent : la condensation directe de l'acide β, γ -éthylénique sur le méthyllithium.

a) Préparation des acides β, γ -éthyléniques :

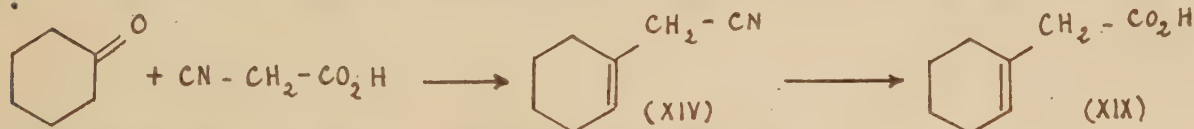
I



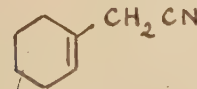
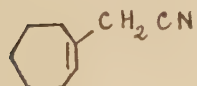
L'acide cyclohexénylacétique XIX et l'acide cyclohepténylacétique XXIII ont déjà été décrits; XIX a été préparé à partir de la chlorométhylcyclohexénylécétone (Favorskii) (14), à partir de la cyclohexanone et d'un acétate α -halogène (Reformatsky) (15), par action du cétène sur la cyclohexanone (16), par alccolyse du cyclohexénylacétonitrile et saponification de l'ester (17), enfin à partir de l'hydroxycyclohexylacétylèncarboxylate d'éthyle (18).

L'homologue supérieur XXIII a été obtenu à partir de la cycloheptanone et du bromacétate de méthyle (Reformatsky) (19); mais l'acide ainsi obtenu, après déshydratation et saponification, contient 24 % d'isomère conjugué (20) (21).

Pour préparer ces deux acides, nous avons utilisé un nouveau procédé :



La préparation du cyclohexénylacétonitrile (XIV) par condensation de la cyclohexanone sur l'acide cyanacétique en présence d'acétate d'ammonium est décrite dans Org. Synth. (Tome 31, p. 25) ; la méthode a été proposée par Whyte et Cope (22). Nous l'avons étendue au cas de la cycloheptanone : nous avons obtenu dans des conditions identiques, le cyclohepténylacétonitrile XXV avec un rendement de 68 %; il se forme en outre, un peu d'amide correspondante. Cependant, les spectres infrarouges des deux nitriles XIV et XXV présentent quelques anomalies dans la région des vibrations de valence du groupe $\text{C} \equiv \text{N}$ nitrile et dans la région des vibrations de valence $\text{C} = \text{C}$:

	$\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{C} = \text{C}$
	(XIV) { 2.247 F 2.222 F	{ 1.674 1.630
	(XXV) { 2.246 F 2.221 F	{ 1.666 1.618

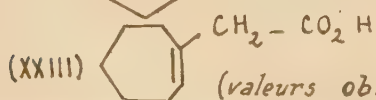
Or, Kitson et Griffith (23) ainsi que Marvel et Brace (24) ont montré par de nombreux exemples que la fréquence du groupe nitrile se plaçaient à $2.250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des nitriles saturés ou non

conjugués et à $2.225 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des nitriles conjugués; de plus, les deux bandes d'absorption dans la région $1.680-1.600 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être dues à une double liaison non conjuguée avec le groupe nitrile (1.674 et 1.666) et à une double liaison conjuguée (1.630 et 1.618). Ces résultats semblent donc bien indiquer que les nitriles ne sont pas exempts d'isomère conjugué; le pourcentage de celui-ci doit être faible car le spectre ultra-violet de XXV indique : $\epsilon = 911$ pour $\lambda = 220 \text{ m}\mu$ (le $\lambda \text{ max.}$ est inférieur à $210 \text{ m}\mu$), alors que le cyclohexylideneacétonitrile, isomère conjugué de XIV, possède un $\lambda \text{ max.}$ à $217 \text{ m}\mu$ pour lequel $\epsilon = 13.700$ (25). Whyte et Cope (22) avaient d'ailleurs pensé que l'éthyl-3-pentène-3-nitrile, préparé par la même méthode, devait contenir, à cause d'une légère exaltation de la R_M , un peu de nitrile conjugué.

La saponification du cyclohexénylacétonitrile est effectuée en milieu alcalin par reflux dans la potasse aqueuse à 20% pendant 40 heures (26); le rendement en acide β, γ -éthylénique pur XIX est de 70% (nous discuterons plus loin la structure de cet acide); il se forme en outre, 10 % d'acide cyclohexanolacétique obtenu par hydroxylation de la double liaison. Dans les mêmes conditions le cyclohepténylacétonitrile (XXV) ne se saponifie que très difficilement: la réaction est très lente, irrégulière et quelquefois brutale; cette différence de comportement des deux nitriles est due à leur grande différence de solubilité dans le milieu réactionnel; le nitrile (XXV) y étant totalement insoluble. C'est pourquoi, toujours en milieu alcalin, nous avons expérimenté divers mélanges hydroalcooliques : eau-éthanol, eau-glycol, eau-carbitol et eau-méthylcéllulosolve; c'est le dernier qui nous a donné les meilleurs résultats; le rendement en acide β, γ -éthylénique pur (XXIII) ne dépasse pas cependant 50%. On récupère aussi, par extraction, un peu de cycloheptanone, la présence de celle-ci pouvant être expliquée par la formation d'acide ou de nitrile conjugué durant la saponification, formation suivie de la réaction inverse de condensation entre la cycloheptanone et l'acide cyanacétique. En effet, au cours de la réaction, il doit s'établir un équilibre entre la forme $\beta \gamma$ et la forme $\alpha \beta$, mais cet équilibre est favorable à l'isomère $\beta \gamma$ comme



l'ont montré Kon et Linstead :
88% de $\beta \gamma$ (9a)



75% de $\beta \gamma$ (20).

(valeurs obtenues par équilibration dans éthylate de sodium.)

Cependant, par distillation des produits de la réaction, nous obtenons toujours un acide passant à point fixe et nous verrons plus loin qu'il s'agit bien de l'isomère $\beta \gamma$ pur.

Durant la saponification, l'ammoniac dégagé peut être dosé; nous avons utilisé la technique de Cason et Wolfhagen (27).

L'échantillon de nitrile et le mélange réactionnel alcalin sont chauffés à reflux sous léger courant d'azote dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. L'ammoniac qui se dégage est entraîné par

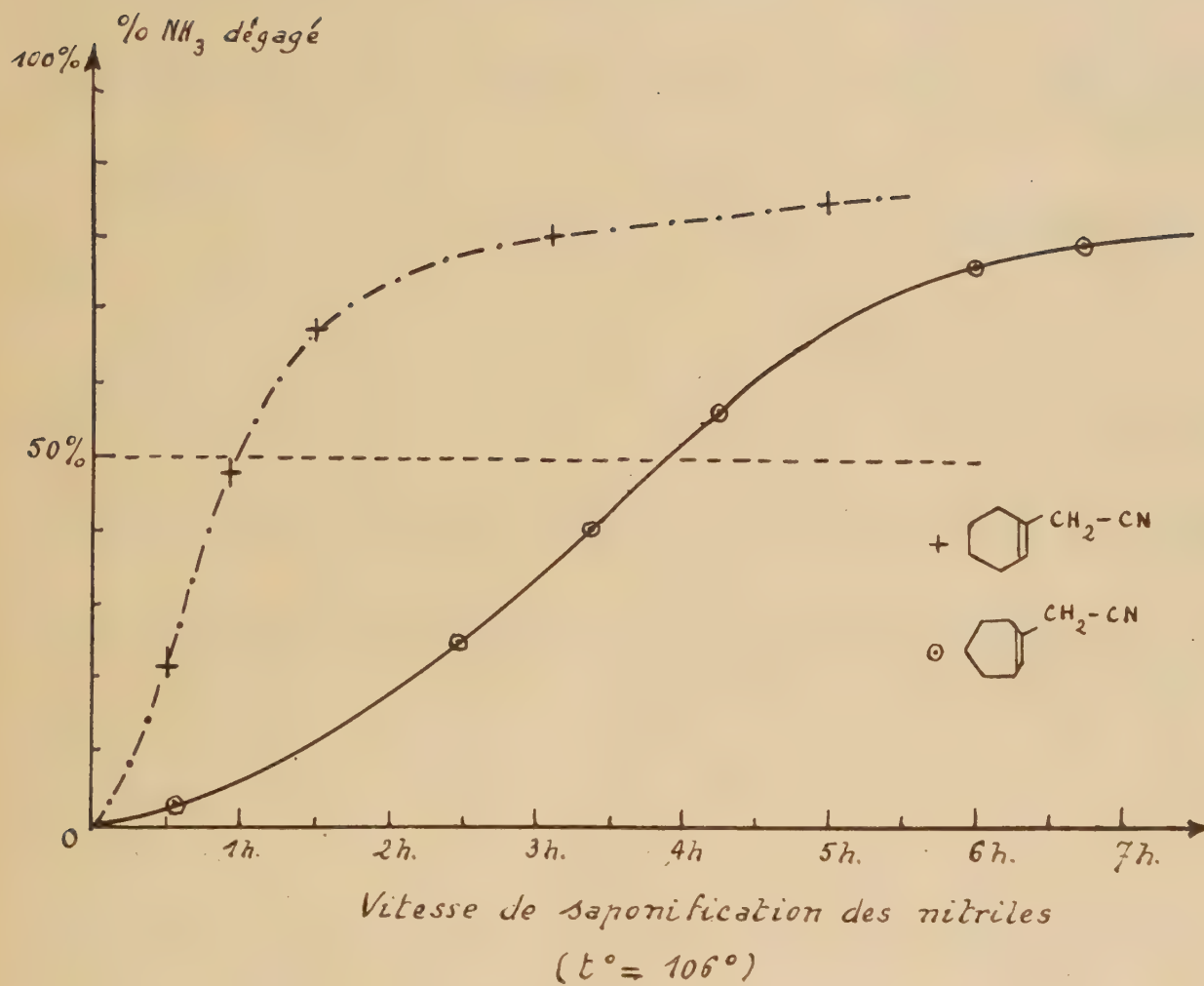
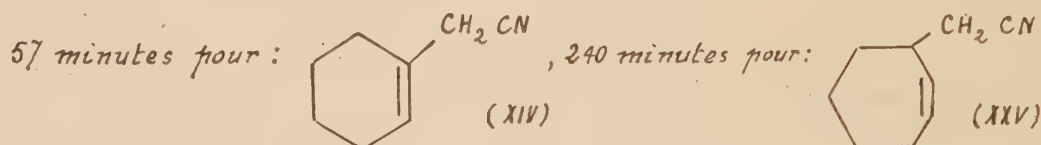


Fig. p. 9

l'azote est recueilli en haut du réfrigérant dans un flacon à boules contenant 15 cc. d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N, 20 cc. d'eau distillée et quelques gouttes d'indicateur au bleu de bromophénol. A intervalle de temps régulier, le flacon à boules est remplacé par un autre contenant une nouvelle charge de solution acide ; on verse le contenu du premier flacon dans un erlenmeyer, rince avec 50 cc. d'eau distillée et titre par de la soude 0,1 N :

Ainsi, pour 0,1 mol. de nitrile en solution dans 20 g. de méthylcellosolve, 30 cc. d'eau et 1,2 g. de potasse, le temps de demi-réaction est :



(température de réaction : 106°)

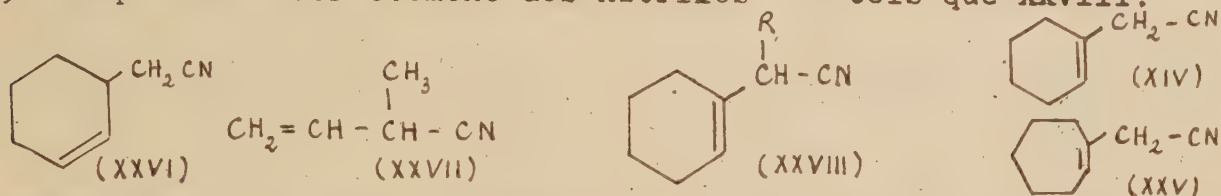
(voir courbes)

Les expériences que nous avons faites, nous permettent quelques remarques :

- quelles que soient les conditions expérimentales, tous les résultats montrent que le nitrile XXV se saponifie moins vite que le nitrile XIV;
- lorsque la proportion d'eau dans le mélange réactionnel diminue, le pourcentage en ammoniac dégagé et le rendement total en acide diminue du fait des réactions secondaires;
- en milieu hydroalcoolique on isole un peu d'amide, intermédiaire dans la transformation nitrile-acide.

Nous avons aussi essayé la saponification en milieu acide : dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide sulfurique concentré, dans l'acide phosphorique à 100 %; nous n'avons pas obtenu d'acide, récupérant seulement le nitrile de départ ou un peu d'amide. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kardiah et Linstead (28); ces auteurs traitant le cyclohexenylacétonitrile XIV par de l'acide sulfurique à chaud, n'obtenaient que des résines; par l'action de l'acide sulfurique à 100% à 0° puis chauffage du liquide résultant, ils réussissaient à isoler l'amide. Mousseron et Winternitz (29) d'autre part par hydrolyse énergique du cyclohexenyl-2-acétonitrile XXVI par l'acide sulfurique puis par la potasse alcoolique obtiennent l'acide correspondant.

D'un autre côté, les nitriles éthyléniques aliphatiques linéaires tels que le vinylacétonitrile (30) et le pentène-3-nitrile sont facilement saponifiés par l'acide chlorhydrique concentré alors que le vinyl-2-propionitrile XXVII qui possède un groupe méthyle en α de la fonction nitrile, ne l'est pas dans les mêmes conditions (31). Plus récemment, Rajzman (32) confirmant les travaux de Harding, Haworth et Perkin (17) n'a pas réussi, que le milieu ^{soit} acide ou alcalin, à saponifier directement des nitriles tels que XXVIII:



Enfin, Snyder et Elston (33) ont montré que même l'acide phosphorique à 100% à chaud, n'hydrolysait pas en amide les nitriles stériquement encombrés.

Remarquons tout de suite qu'un nitrile tel que XXVIII peut être considéré comme portant deux substituants, un en α du groupe nitrile, l'autre en β , et les nitriles tels que XIV et XXV comme possédant un seul substituant en β .

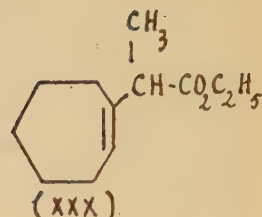
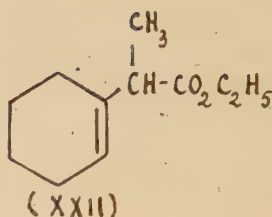
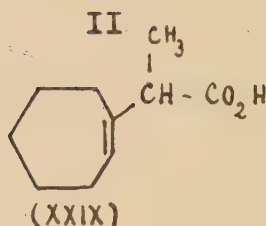
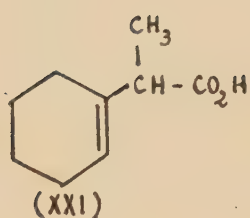
Cason et ses collaborateurs (27, 34) dans une série de travaux sur la vitesse d'hydrolyse en milieu alcalin des amides aliphatiques ont abouti aux conclusions suivantes :

La diminution de la vitesse d'hydrolyse des amides substitués en α ou en β par des groupes alcoyles est due à l'effet stérique de ceux-ci sur le groupe amide et non à un effet inductif - I; en effet, une β méthylamide s'hydrolyse plus lentement qu'une α méthylamide alors qu'une γ méthylamide s'hydrolyse aussi vite qu'une amide non substituée. De plus, l'hydrolyse alcaline d'un nitrile encombré en amide procède à une vitesse plus grande que l'hydrolyse de l'amide en acide.

Le rapprochement de tous ces résultats impose les conclusions suivantes :

- la saponification des nitriles en acides est une réaction sujette à l'encombrement stérique ;
- l'influence de l'encombrement stérique joue plus en milieu acide qu'en milieu alcalin ;
- l'influence de l'encombrement stérique se manifeste surtout lors de la transformation amide $\longrightarrow$ acide.

Nos propres résultats cadrent alors très bien avec ces conclusions, la résistance des nitriles XIV et XXV étant due à l'effet stérique important de la substitution en β ; l'examen des modèles moléculaires le confirme par ailleurs. Notons enfin que l'encombrement stérique est supérieur pour le nitrile XXV qui possède un cycle cyclohepténique.



Nous avons préparé les acides cyclohexénylpropionique XXI et cyclohepténylpropionique XXIX par un autre procédé : la réaction de Reformatsky entre la cyclohexanone ou la cycloheptanone et l' α -bromopropionate d'éthyle, méthode déjà employée par plusieurs auteurs pour synthétiser l'acide XXI (35, 28, 9 d). Nous obtenons ainsi les esters β γ éthyléniques XXII et XXX avec des rendements de l'ordre de 40 à 60%; la déshydratation des esters β -hydroxy intermédiaires est effectuée par reflux dans le benzène en présence d'hydride phosphorique; ce réactif doit donner, d'après Kon et Nargund, le plus fort pourcentage en isomère β γ (36) à la différence du chlorure de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore ou du bisulfate de potassium qui favorisent l'isomère α β .

La saponification des esters se fait simplement par reflux dans la soude aqueuse ou alcoolique; le rendement en acide β , γ -éthylénique varie entre 70 et 90 %.

III

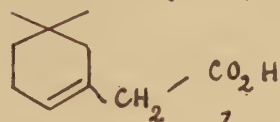
Pour nous assurer que les acides éthyléniques préparés par les deux procédés précédents possèdent bien une structure non conjuguée et pour nous rendre compte éventuellement de la proportion d'isomère α β présents, nous avons pris dans éthanol les spectres ultra-violets de ces corps ainsi que ceux des esters éthyléniques XXII et XXX. Les courbes ne présentent aucun maximum au-delà de 220 m μ et seule la fin de la courbe d'absorption à 220 m μ peut nous donner des renseignements; les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

XIX	: log ϵ = 3,03	XXIII	: log ϵ = 3,23
XXII	: log ϵ = 3,08	XXX	: log ϵ = 3,29
XXI	: log ϵ = 3,01	XXIX	: log ϵ = 3,20
log ϵ à λ = 220 m μ			

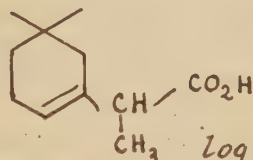
La valeur des log ϵ pour λ = 220 m μ montre que tous ces corps peuvent être considérés comme exempts d'isomères α β . En effet, bien que les acides conjugués (*) possèdent un maximum en général situé avant 220 m μ (entre 210 et 225) pour lequel le log ϵ est

(*).-L'acide cyclohexylideneacétique isomère de l'acide XIX présente un λ max. à 226 m μ pour lequel log ϵ = 4,12 (38).

compris entre 4,04 et 4,15 (37) on peut en considérant seulement la fin de la courbe d'absorption à 220 m μ se rendre compte de la pureté du corps ; ainsi plusieurs chercheurs Suisses ont montré que les acides β, γ -éthyléniques purs ont un log ϵ voisin de 3,2) (à $\lambda = 220 \text{ m}\mu$) :



log $\epsilon = 3,15$ (39)



log $\epsilon = 3,22$ (40)

Au contraire, les acides α, β -éthyléniques possèdent un log ϵ (à $\lambda = 220 \text{ m}\mu$) nettement supérieur : 4,05 à 3,83 (41, 40). Dans le cas des esters éthyléniques les résultats sont analogues.

Autre fait en faveur de la structure β, γ -éthylénique de nos acides : ils décolorent immédiatement une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone (42).

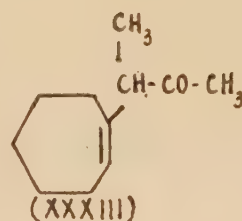
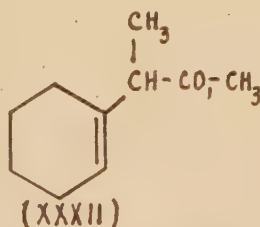
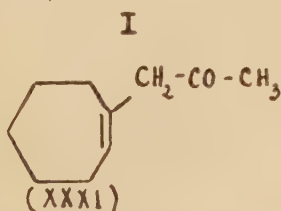
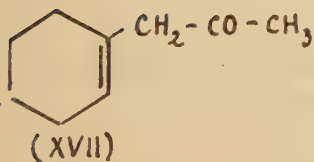
Les spectres d'absorption dans l'infra-rouge des esters éthyléniques XXII et XXX nous ont aussi apporté la preuve de la structure β, γ -éthylénique de ceux-ci ; ils présentent :

a) à $1.726 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ une forte bande d'absorption caractérisant le groupe carbonyle de la fonction ester ; d'autres auteurs pour des esters analogues indiquent une fréquence comprise entre 1.727 et 1.723 cm^{-1} (39-41 b) ;

b) une forte bande à $1.179 \pm \text{cm}^{-1}$ attribuée à la vibration de valence du groupe C-O de l'ester (43) ;

c) une bande très faible à 1.663 cm^{-1} et une bande moyenne et large dans la région $805-790 \text{ cm}^{-1}$ ce qui indique bien l'existence d'une double liaison trisubstituée (40, 41 b, 44).

b) Condensation des acides β, γ -éthyléniques sur le méthyllithium.



Les cétones XVII, XXXI et XXXII ont déjà été décrites. Nous avons vu plus haut que les cétones β, γ -éthyléniques pouvaient être obtenues par réaction entre un organométallique et un dérivé d'acide β, γ -éthylénique. C'est ainsi que la cétone XVII a été préparée par action d'iodure de méthylzinc sur le chlorure de l'acide cyclohexenylacétique (rendement de l'ordre de 60% en cétone impure) (45), par action d'un halogénure de méthylmagnésium sur le même chlorure d'acide (le rendement est de 40% en cétone

régénérée) (13 a) et par action du iodure de méthylmagnésium sur le cyclohexenylacétonitrile (rendement non indiqué) (13 b); la cyclohepténylpropanone XXXI a été obtenue par action de l'iodure de méthylzinc sur le chlorure de l'acide cyclohepténylacétique (mauvais rendement, mélange des deux isomères) (46); la cyclohexénylbutanone XXXII a été synthétisée par action du iodure de méthyle sur la cyclohexénylpropanone XVII (rendement = 45%), par action du iodure de méthylzinc sur le chlorure de l'acide cyclohexenylpropionique (9 d, 47 bis) et par action du iodure de méthylzinc sur le chlorure de l'acide cyclohexylidène propionique (48) et isomérisation par éthylate de sodium.

Nous avons essayé d'améliorer ces méthodes en utilisant d'abord au lieu d'un organozincique, un organocadmien (diméthylcadmium). La synthèse des cétones par les organocadmiens a été appliquée dans de nombreux cas (49) et on considère que généralement les organocadmiens fournissent de meilleurs résultats que les organozinciques. Par cette méthode, nous avons obtenu les cétones XVII et XXXI, mais les rendements ne sont pas excellents.

Nous avons alors étudié un procédé légèrement différent : la condensation directe des acides β, γ -éthyléniques sur le méthyllithium :

Cette méthode de synthèse des cétones, qui n'est pas limitée au cas des méthylcétones, a été signalée pour la première fois par Gilman et Van Ess (50) et a été employée depuis à diverses reprises avec des acides saturés ou non (51). Elle n'avait pas été cependant encore utilisée avec des acides β, γ -éthyléniques; les rendements en ce qui concerne les cétones XVII, XXXI, XXXII et XXXIII, se sont révélés excellents : de 65 à 85 % en cétones β, γ -éthyléniques pratiquement pures ainsi que nous allons le montrer.

Signalons enfin que nous avons tenté la condensation directe du cyclohexenylacétonitrile sur le méthyllithium selon la méthode de Sumrell (51 bis) : le rendement est faible et la cétone impure.

II

Les spectres ultra-violetes des cétones préparées ci-dessus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	λ Max. (m μ)	log ϵ	ϵ
XVII	285	2,10	126
XXXI	287	2,08	120
XXXII	288	2,29	195
XXXIII	288	2,38	243

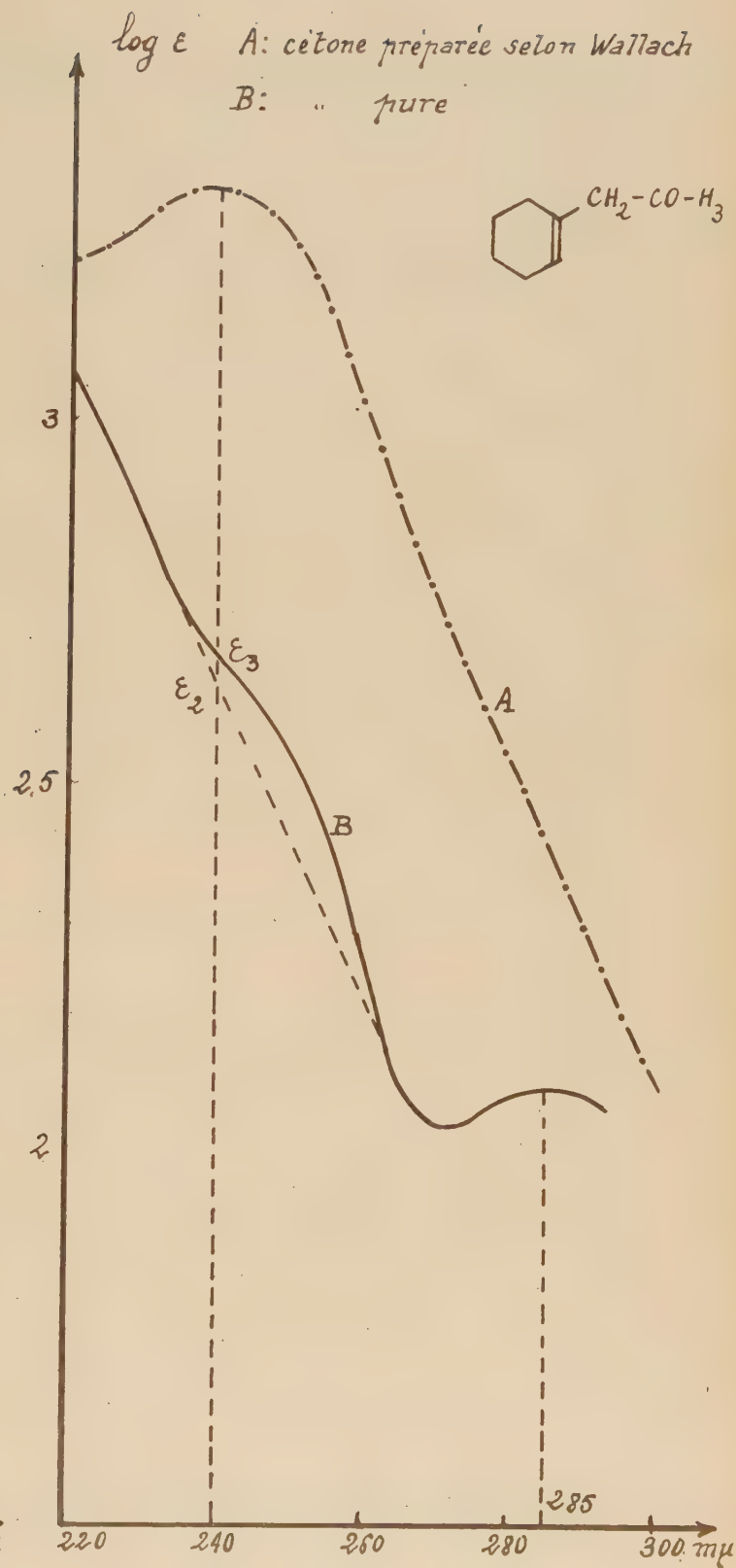
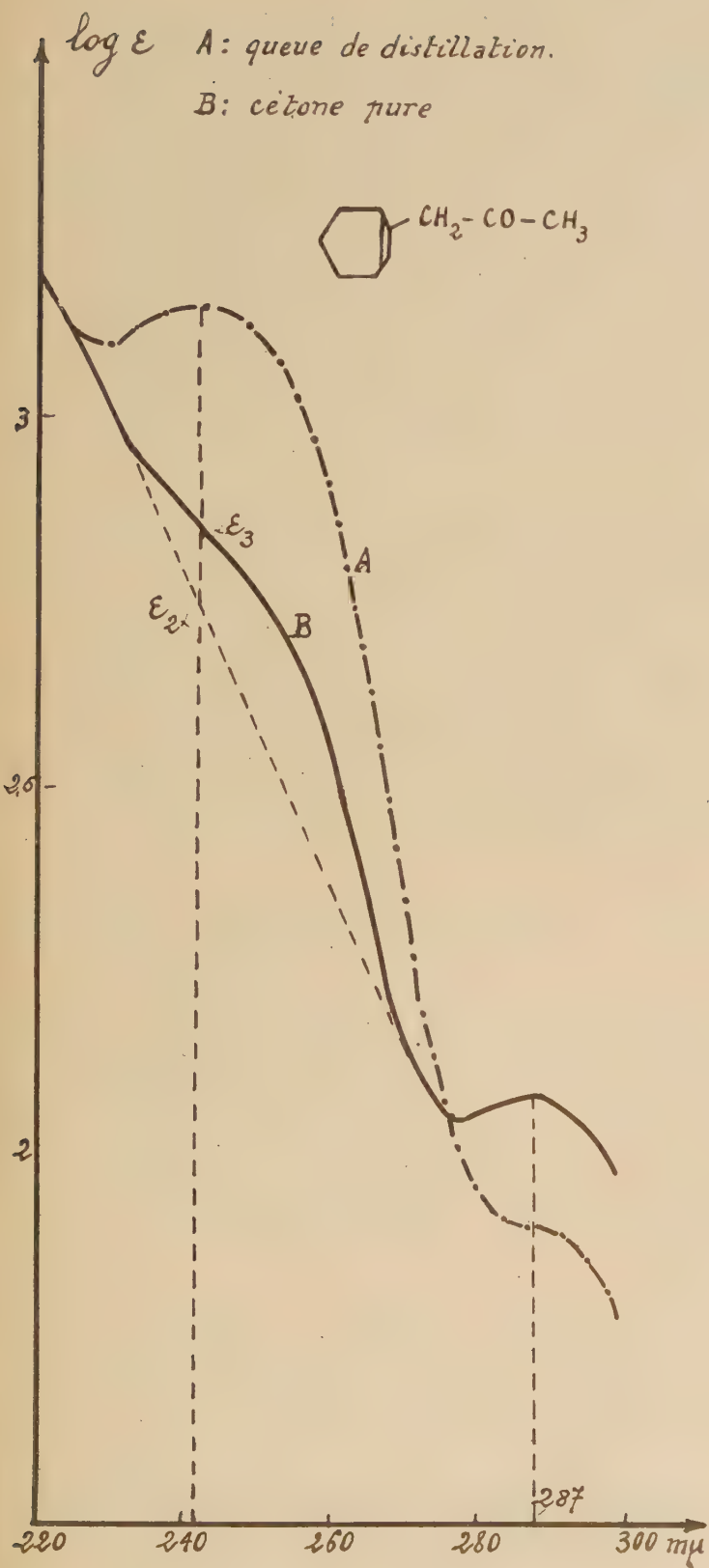


Fig. p. 14

Les valeurs du λ Max. et du $\log \epsilon$, ainsi que l'absence de tout maximum vers $240 \text{ m}\mu$, démontrent sans aucun doute la structure non conjuguée de ces cétones.

On sait en effet que les cétones saturées comme les cétones éthyléniques non conjuguées, présentent un maximum peu accentué vers $280 \text{ m}\mu$, tandis que les cétones éthyléniques conjuguées présentent une absorption intense (ϵ de l'ordre de 10.000-18.000) dans la région $220\text{-}250 \text{ m}\mu$ (suivant la nature de la double liaison)

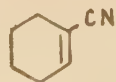
Les spectres ultra-violets des cétones β , γ -éthyléniques ont par ailleurs, été peu étudiés; seuls Heilmann, Gaudemaris et Noack (52) publient les spectres ultra-violetts de quelques-unes de ces cétones : λ max. = $289 \pm 1 \text{ m}\mu$ (ϵ variant de 130 à 210).

Les courbes d'absorption des cétones XVII et XXXI présentent cependant un léger renflement entre 240 et $260 \text{ m}\mu$ indiquant par là que ces cétones contiennent un faible pourcentage en cétone isomère conjuguée; de plus, le spectre ultra-violet pris sur une queue de distillation de la cétone XXXI, montre un autre aspect: il y a apparition d'un léger maximum à $241 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1.440$) et un effacement du maximum à $287 \text{ m}\mu$ (voir courbes). Nous avons mesuré aussi le spectre ultra-violet de la cyclohexenylpropanone XVII préparée selon la méthode de Wallach (11 a); il diffère de celui de la même cétone préparée à partir du méthyllithium: pas de maximum à $285 \text{ m}\mu$, mais existence d'un maximum assez faible à $240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.100$).

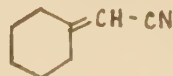
De tous ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- les cétones β , γ -éthyléniques préparées à partir du méthyllithium sont pratiquement pures; les cétones XVII et XXXI possèdent un très faible pourcentage en cétone isomère (moins de 1%) (*).

(*).- On peut calculer approximativement le pourcentage en cétone conjuguée. Nous savons en effet, que l'acétylecyclohexène possède un maximum à $232 \text{ m}\mu$ pour lequel $\epsilon = 12.500$ et que, d'autre part, une double liaison exocyclique n'abaisse pas, bien au contraire, le coefficient d'absorption moléculaire :



λ Max. = $211 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11.000$)



λ Max. = $217 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13.700$)

En prenant alors pour les cétones isomères conjuguées de XVII et de XXXI un ϵ égal à 15.000 (λ max. = 240) nous sommes certains de ne pas commettre une grosse erreur. Si nous appelons ϵ_1 l' ϵ de la cétone conjuguée (ici, 15.000), ϵ_2 celui de la cétone non conjuguée pure (estimée sur la courbe d'absorption U.V.) et ϵ_3 celui du mélange étudié, tous les trois étant calculés pour $\lambda = 240 \text{ m}\mu$, et α la proportion d'isomère α β dans le mélange, nous avons :

les cétones XXXII et XXXIII sont absolument exemptes de cétone isomère. Ce résultat est remarquable, en particulier pour la cyclohepténylpropanone XXXI, qui, à l'équilibre dans l'éthylate de sodium, possède selon Hugh, Mitchell et Kon, 65% de cétone conjuguée (46);

- la méthode de Wallach. (11 a) au contraire, fournit une cétone XVII possédant une proportion non négligeable de cétone conjuguée (environ 11%) et la séparation de celle-ci est impossible par distillation;
- les cétones conjuguées correspondant à la cyclohexénylpropanone XVII et à la cyclohepténylpropanone XXXI suivent la règle de Woodward :

$$\lambda \text{ max. mesurée} = 241-240 \text{ m}\mu$$

$$\lambda \text{ max. calculée} = 240. \text{ m}\mu$$

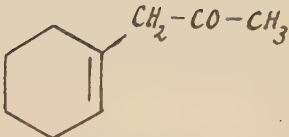
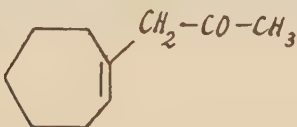
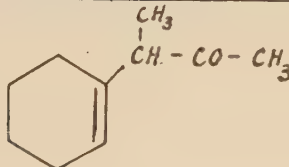
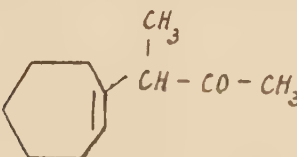
Les dérivés caractéristiques de ces cétones β, γ -éthyléniques ont été préparés : semicarbazones, 2-4-dinitrophénylhydrazones et phénylsemicarbazones . Les constantes physiques de ces corps sont rassemblés dans le tableau suivant :

suite de la note, de la page précédente .

$$15.000 \alpha + \varepsilon_2 (1 - \alpha) = \varepsilon_3 , \text{ d'où } \alpha.$$

Résultats :

XVII	préparée par le méthyllithium	: 0,3 %	en isomère $\alpha \beta$
XVII	préparée selon Wallach	: 11,5 %	" " "
XXXI	préparée par le méthyllithium	: 0,9 %	" " "
XXXI	(queue de distillation)	: 6 %	" " "

	2-4 D N P	Semicarbazone	Phenylsemicarbazone
	$F = 97^\circ$ $\lambda_{max} = 360$ $(\log \epsilon = 4,35)$	$F = 145^\circ$	$F = 161^\circ$ $\lambda_{max} = 247 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,40)$
	A $F = 86-88^\circ$ $\lambda_{max} = 361 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,31)$ B $F = 125^\circ$ $\lambda_{max} = 362 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,32)$	$F = 144 \text{ à } 166^\circ$	$F = 165^\circ$ $\lambda_{max} = 248 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,42)$
	$F = 122^\circ$ $\lambda_{max} = 361 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,36)$	$F = 167^\circ$	$F = 182^\circ$ $\lambda_{max} = 247 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,47)$
	$F = 79-92^\circ$ $\lambda_{max} = 362 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,33)$	$F = 188^\circ 5$	$F = 191^\circ$ $\lambda_{max} = 249 m\mu$ $(\log \epsilon = 4,48)$

Semicarbazones :

Les semicarbazones ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants; ainsi, dans le cas de la cétone XXXI, nous n'avons pas pu obtenir un produit défini ; la variation du point de fusion indique nettement l'existence d'un mélange; la cétone dont nous partons, étant pure, il ne peut s'agir ici d'un mélange de semicarbazone des formes conjuguées et non conjuguées. Il ne peut s'agir, non plus, d'isomère cis et trans comme dans le cas des cétones préparées par Heilmann, Gaudemaris et Noack (52). Nous avons affaire alors, soit à un mélange d'isomère syn et anti (53), soit à des formes cristallines différentes.

2,4-Dinitrophénylhydrazones :

Les anomalies observées pour les semicarbazones sont encore plus nettes pour ces dérivés-ci : points de fusion non constants, existence pour la cétone XXXI de deux solides différents A et B, inséparables par chromatographie; nous les avons isolés en utilisant leur grande différence de solubilité dans le méthanol, leur spectre ultra-violet identique exclut, s'il en était besoin encore, l'hypothèse d'un mélange de dérivés des formes conjuguées et non conjuguées. Notons d'ailleurs que les spectres U.V. de toutes ces 2,4-D N P (*) peuvent être caractérisées ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \text{ max.} = 361 \pm 1 \text{ m}\mu \\ \log \varepsilon = 4,34 \pm 0,03 \end{array} \right.$$

Les spectres ultra-violetts des 2,4-D N P de cétones β , γ -éthyléniques n'avaient été signalés jusqu'ici que par Heilmann et coll. (52), qui indiquent :

$$\lambda \text{ max.} = 360-362 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 4,35-4,37)$$

et par Maroni et Dubois (54) qui donnent :

$$\lambda \text{ max.} = 360-362 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 4,35).$$

Tous ces résultats se complètent donc .

Phénylsemicarbazones:

Ces dérivés à la différence des précédents, nous ont donné entière satisfaction : point de fusion net, purification et recristallisation faciles; il semble donc que ce soit les dérivés de choix pour caractériser les cétones β , γ -éthyléniques. Nous avons mesuré aussi leur spectre ultra-violet :

(*).- Pour simplifier, 2,4-D N P = 2,4-dinitrophénylhydrazone.

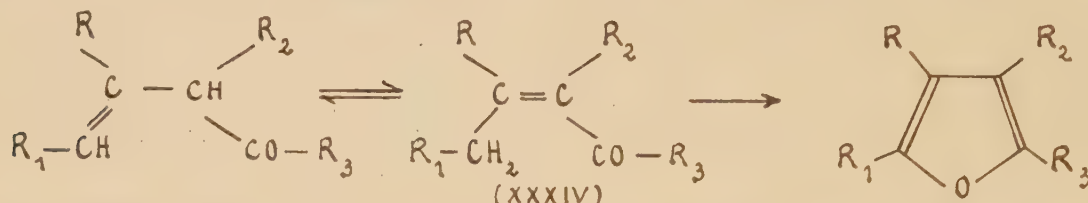
$$\lambda \text{ max.} = 248 \pm 1 \text{ m}\mu$$

$$\log \varepsilon = 4,40-4,48$$

A notre connaissance, les spectres ultra-violet des phénylsemi-carbazones de cétones n'ont jamais été étudiés.

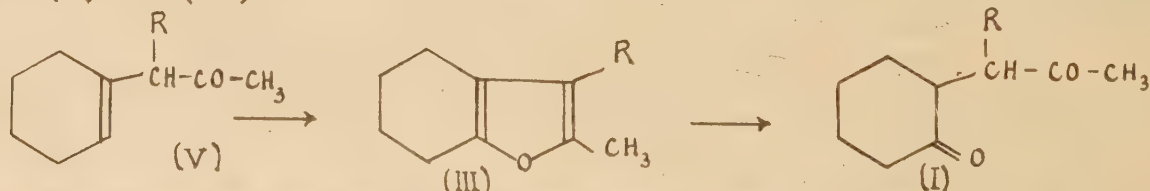
II - PREPARATION des FURANNES

La synthèse des furannes à partir des cétones éthyléniques du type XXXIV par l'intermédiaire de δ -sultones a été signalée pour la première fois par Treibs (55) à propos de la synthèse du menthofuranne à partir de la pugélone:



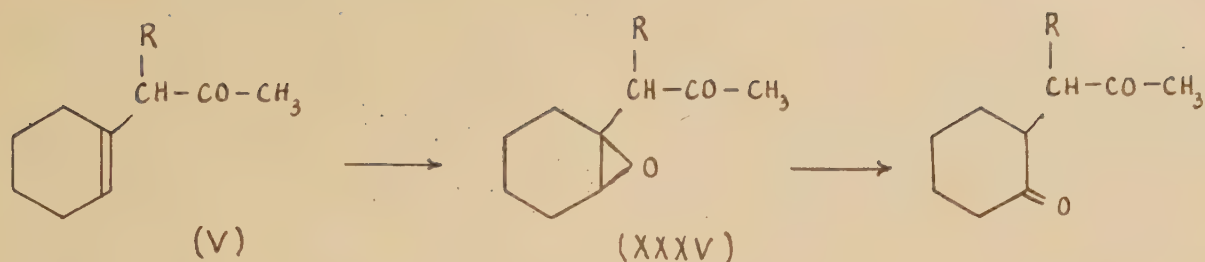
Cette réaction a été étudiée extensivement ensuite par Morel et Verkade (2); elle permet la préparation de furannes 2,4-disubstitués, de furannes 2,4,5 et 2,3,4-trisubstitués et de furannes tétrasubstitués. Si la réaction, qui se fait en deux temps : formation de la δ -sultone, puis décomposition de celle-ci, est assez brutale dans le deuxième temps, les rendements en furannes sont très acceptables (entre 20 et 60 %).

Nous pensions donc appliquer cette méthode aux cétones éthyléniques V et VI préparées plus haut de manière à obtenir les furannes correspondants III et IV, puis, par coupure hydrolytique, les dicétones 1,4 (I) et (II) :



De même dans la série du cycloheptène : VI $\longrightarrow$ IV $\longrightarrow$ II .

Mais, ayant préparé des cétones β , γ -éthyléniques pratiquement pures, il nous a paru intéressant d'essayer la transformation de celles-ci en dicétones 1,4 par une voie plus directe, c'est-à-dire en évitant le stade intermédiaire furanne. Nous avons pensé au procédé suivant : oxydation de la double liaison par les peracides organiques et réarrangements en milieunacide de la β , γ -époxydétone en dicétone 1,4 (réarrangement du type pinacolique) :



Nous allons voir que ce procédé nous a donné des résultats intéressants.

a) Oxydation des cétones β, γ -éthyléniques par les peracides organiques.

L'oxydation des dérivés éthyléniques par les peracides organiques avec formation, suivant les cas, d'un époxyde ou d'un α -glycol, a été étudiée sur un nombre considérable de substances (56). En général, l'acide perbenzoïque et l'acide monoperphthalique conduisent à l'époxyde; l'acide peracétique et l'acide performique donnent selon les conditions opératoires, l'époxyde ou l' α -glycol.

La structure des peracides organiques en solution est mal connue, mais les expériences ont montré que ces acides étaient des réactifs électrophiles (57); on admet que c'est le groupe hydroxy, électropositif

$[\ddot{\text{O}}:\text{H}]^+$ qui attaque la double liaison, dont la nature nucléophile est augmentée, lorsqu'elle porte, au lieu d'atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyles (repousseurs d'électrons).

L'action des peracides organiques sur les cétones β, γ -éthyléniques ne semble pas avoir été étudiée; au contraire, leur action sur les cétones α - β -éthyléniques a été envisagée par divers auteurs; ainsi Karrer et Stürzinger (58) ont montré que l'acide monoperphthalique réagissant sur l' α ou la β -ionone époxydait seulement la double liaison cyclique, la double liaison conjuguée sur la chaîne latérale restant inattaquée (avec l'eau oxygénée en milieu alcalin, le résultat est inversé). D'un autre côté, Boeseken et coll. (59) avaient conclu que l'attaque de l'acide peracétique sur des cétones tels que :

$\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ ne se portait pas sur la double liaison, mais sur la liaison simple pour donner un dérivé acétoxy : $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$.

L'oxydation dégradative des méthylcétones par les peracides organiques, a par ailleurs, été signalée (60); ainsi Sarett (61) a converti par l'acide perbenzoïque, plusieurs méthylcétones de la série du prégnane en esters acétiques. Cependant, comme l'ont montré Dauben et coll. (62) la réaction est lente et catalysée par les acides minéraux :

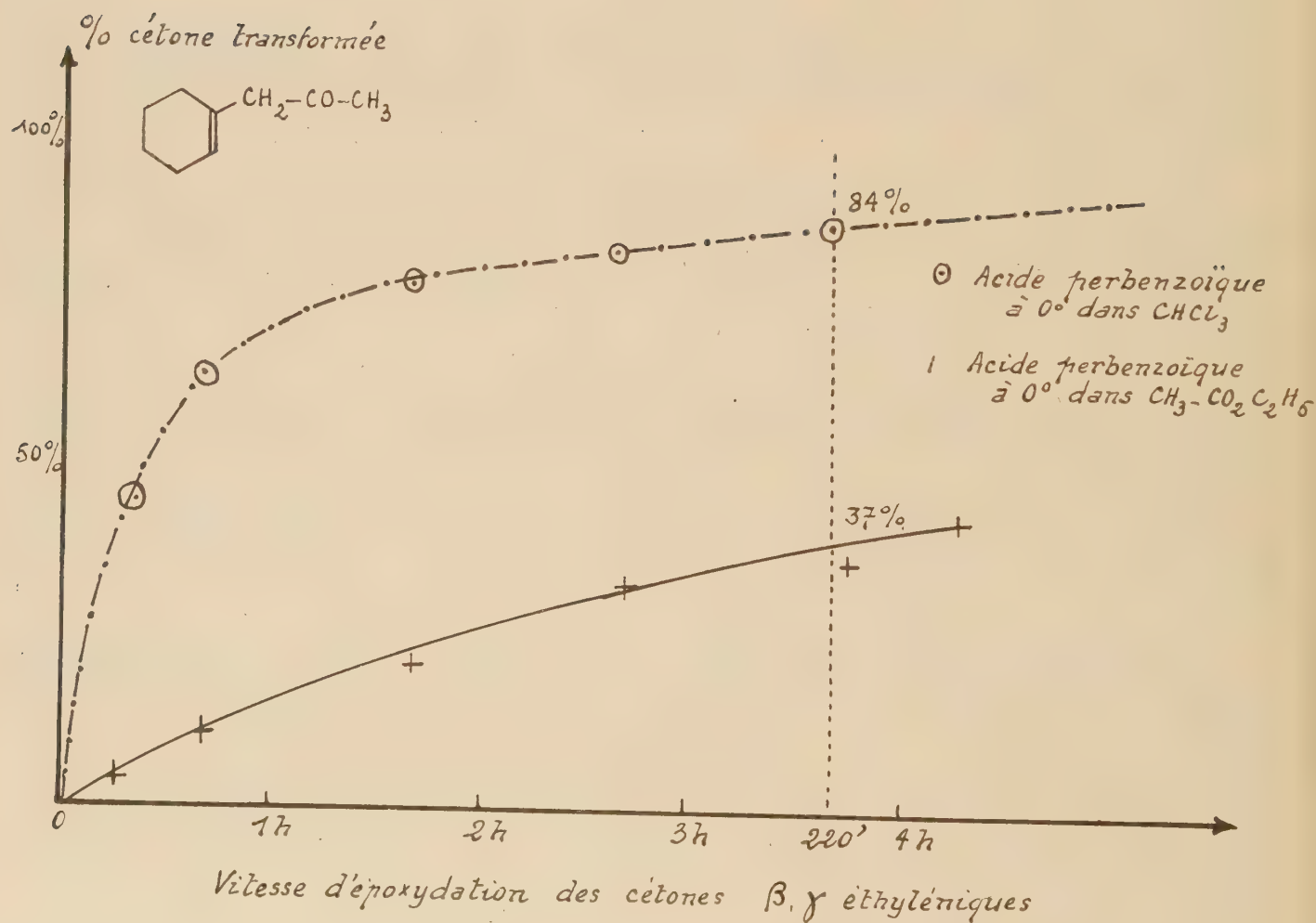


Fig. p. 20



(7 jours de contact à température ordinaire avec une solution d'acide perbenzoïque dans le chloroforme).

En résumé, on peut dire que les peracides organiques n'attaquent pas la double liaison des cétones conjuguées (*), mais qu'ils transforment lentement les méthylcétones (saturés ou α, β -éthyléniques) en dérivés acétoxy. Nous pouvions donc espérer que l'acide perbenzoïque ou l'acide monoperphthalique traiterait les cétones V et VI comme des dérivés éthyléniques ordinaires pour donner une β, γ -époxycétone XXXV, plutôt que comme des méthylcétones pour donner un ester.

L'oxydation des cétones β, γ -éthyléniques XVII, XXXI, XXXII, XXXIII, par une solution d'acide perbenzoïque dans le chloroforme est très rapide : en quelques heures, à 0° , les cétones ont complètement réagi. Nous avons suivi le cours de la réaction par dosages iodométriques du peracide consommé, mais la vitesse de réaction est trop rapide pour que l'on puisse mesurer avec précision le temps de demi-réaction; ainsi en 110 minutes, il y a 92,5 % de cyclohepténylbutanone XXXIII et 94 % de cyclohexénylbutanone XXXII transformé. Nous n'avons d'ailleurs pas observé de différence de vitesse de réaction notable entre les cétones V (cycle cyclohexénique) et VI (cycle cyclohepténique).

Mais la vitesse de réaction est très influencée par la nature du solvant : dans le cas de la cyclohexénylpropanone XVII, il y a en 220 minutes 84 % de cétone transformée, si on utilise une solution d'acide perbenzoïque dans le chloroforme, et seulement 37 % (bien que la concentration des réactifs soit plus forte), si on utilise le même peracide en solution dans l'acétate d'éthyle (voir courbes). De même l'acide monoperphthalique dans l'éther réagit beaucoup moins vite que l'acide perbenzoïque dans le chloroforme : il faut plusieurs jours au lieu de quelques heures. D'autres auteurs ont déjà noté l'influence du solvant (64).

Remarquons aussi que la cyclohexénylpropanone XVII, préparée selon la méthode de Wallach et contenant un peu de cétone conjuguée, n'est pas transformée en totalité : le dosage indique seulement 88 %. Il y aurait donc 12 % de cétone conjuguée, ce qui correspond fort bien au même pourcentage calculé approximativement d'autre part à l'aide des spectres ultra-violet.

Nous avons essayé d'isoler la β, γ -époxycétone formée; nous avons pu dans trois cas obtenir par distillation, un liquide incolore, sensiblement pur et dont l'analyse indique qu'il s'agit bien de l'époxyde.

(*).- Signalons toutefois que Prileschajew (63) oxyde rapidement la pulgène par l'acide perbenzoïque.

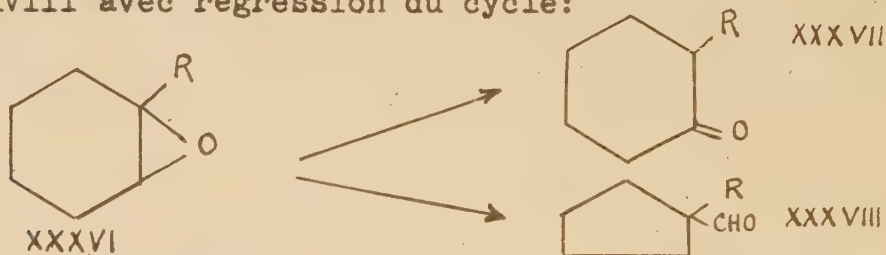
Cependant, ces corps ne sont pas très faciles à obtenir purs car, ainsi que nous allons le voir, ils se réarrangent avec déshydratation si on les distille à trop haute température.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que l'oxydation fournisse à côté de l'époxyde, le monobenzoate du glycol et le transglycol lui-même; c'est pourquoi au point de vue préparatif on a intérêt à traiter directement le mélange d'oxydation sans chercher à le purifier.

b) Réarrangement des β, γ -époxycétones.
en milieu acide.

Les époxydes ont la réputation de subir très facilement des réarrangements; ces réarrangements peuvent se faire sous l'influence de la chaleur en présence d'un déshydratant, en milieu alcalin (tertiobutylate de potassium, sodium), sous l'influence du bromure de magnésium anhydre dans l'éther, en milieu acide (trifluorure de bore, acide sulfurique dilué); les produits du réarrangement pouvant être des cétones, des aldéhydes ou des alcools éthyléniques.

Mousseron et coll. (65) ont étudié le réarrangement des époxydes en série alicyclique; ils ont montré que les époxydes secondaires-tertiaires tels que XXXVI, par simple distillation ou par traitement en milieu acide fort, conduisaient soit à une cyclohexanone XXXVII, soit à une aldéhyde XXXVIII avec régression du cycle:



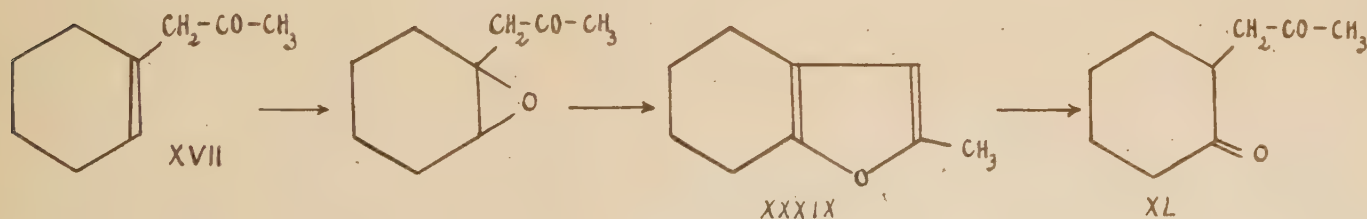
Mais la formation du dérivé XXXVII devient prépondérante lorsque le poids moléculaire du radical alcoyle R augmente (exclusive pour $R = C_2H_5$); de plus les diols donnent les mêmes produits que les époxydes correspondants.

Avant d'exposer nos résultats, signalons que nous avons été aidés dans l'interprétation de ceux-ci par l'existence de la réaction colorée entre les furannes et le chloranile; cette réaction est remarquable car selon le nombre et la position des substituants alcoyles sur le noyau furannique, les colorations observées sont très différentes et caractéristiques (66); ainsi dans notre cas, nous avons vérifié que les furannes 2,3,5-trisubstitués, donnaient une coloration violette et les furannes tétrasubstitués, une coloration bleue.

L'oxydation de la cyclohexénylpropanone XVII par l'acide perbenzoïque nous fournit après neutralisation des produits acides, puis évaporation du solvant, un liquide odorant A que nous avons soumis à divers traitements :

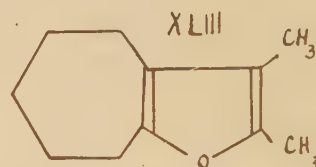
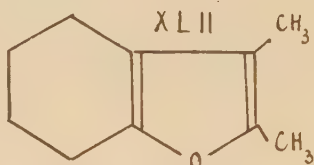
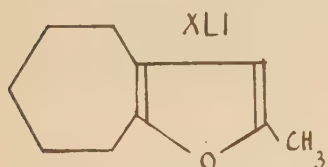
- par fractionnement de A sous un vide poussé, nous obtenons la β, γ -époxydétone; mais si la distillation est effectuée sous une pression plus forte, donc à température plus haute, on observe une déshydratation; le distillat obtenu donne alors une coloration violette avec le chloranile, indiquant la présence d'un furanne 2,3,5 trisubstitué;
- la déshydratation est immédiate si le liquide A, en solution dans du toluène anhydre, est chauffé à reflux, en présence de quelques milligrammes d'acide p-toluènesulfonique, dans un appareil à séparation d'eau automatique. On obtient par distillation uniquement un liquide à odeur de menthe donnant la coloration violette avec le chloranile; l'étude des propriétés de ce corps (en particulier le spectre infra-rouge) montre qu'il s'agit du méthyl-2-tétraméthylène-4,5-furanne XXXIX que nous avons préparé par ailleurs, à partir de la cétone XVII, selon la méthode aux sultones de Morel et Verkade (2). Le rendement en furanne est de 35 %;
- par chauffage à reflux du liquide A pendant 2 heures avec une solution hydroalcoolique d'acide sulfurique à 5 %, puis distillation sous vide du produit de la réaction, nous obtenons d'abord une fraction a) contenant, outre un peu de furanne XXXIX, un autre corps que nous n'avons pas pu isoler sous forme pure et dont la structure n'a pas pu être décelée, puis une fraction b) passant à point fixe et constituée par un liquide incolore; ce liquide a été identifié comme l'acétonyl-2-cyclohexanone XL, dicétone-1,4 que nous avons obtenue d'autre part (voir plus loin) par coupure hydrolytique du furanne correspondant XXXIX : les spectres infra-rouges de ces deux corps sont en effet absolument identiques.

Ces résultats montrent donc qu'il y a eu réarrangement de la β, γ -époxydétone sous l'influence du milieu acide ou seulement de la température, en furanne et que ce furanne est transformé ensuite, mais seulement ensuite, en dicétone 1,4 correspondante. Nous avons le schéma réactionnel suivant :



Une simple expérience confirme ce point de vue : si la β, γ -époxy-cétone est traitée par le réactif à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (milieu acide fort), nous n'obtenons aucun précipité, mais seulement un noircissement rapide du mélange; si, sous l'influence du milieu acide, la β, γ -époxy-cétone se réarrangeait d'abord en dicétone, nous devrions obtenir la bis-2,4 D N P de celle-ci; ce n'est pas le cas et il y a seulement formation de furanne et résinification immédiate de celui-ci dans le milieu acide fort.

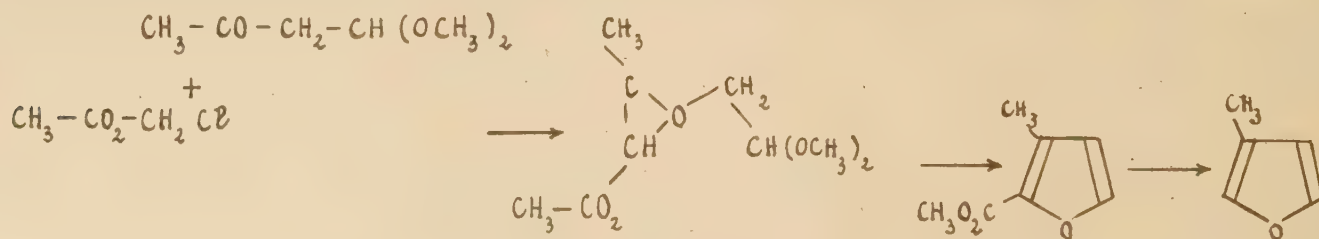
Si nous répétons les expériences précédentes avec le produit d'époxydation des cétones β, γ -éthyléniques XXI, XXXII et XXXIII, nous obtenons seulement les furannes correspondants XLI, XLII, XLIII avec des rendements de 45 à 60 %; même en prolongeant le chauffage, en milieu acide, nous n'isolons pas de dicétone 1,4 car, ainsi que nous le verrons plus loin, les furannes obtenus résistent à la coupure hydrolytique. Notons que nous avons préparé aussi le furanne XLI par la méthode aux sultones :



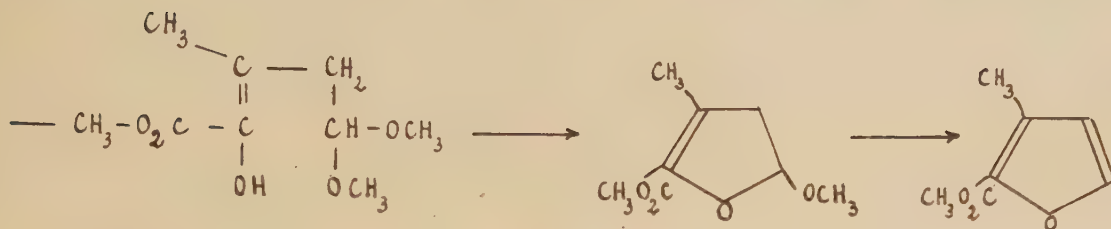
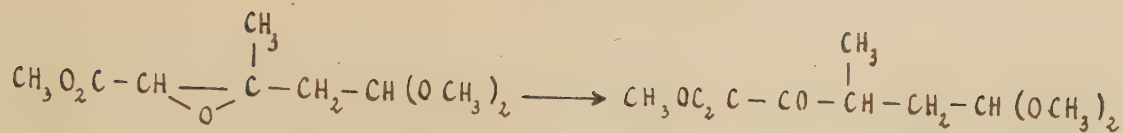
Ainsi, la méthode que nous avons envisagée pour obtenir directement les dicétones 1,4 à partir des cétones β, γ -éthyléniques, permet la préparation des furannes. Elle a l'avantage sur la méthode aux sultones d'être très simple de réalisation et de donner en général de meilleurs rendements.

Elle n'est d'ailleurs pas limitée aux cétones β, γ -éthyléniques du type V et VI; c'est ainsi que, partant de l'homomésitone, nous avons obtenu par le même procédé 25 % de tétraméthylfuranne.

Ce réarrangement des β, γ -époxy-cétones en furannes n'avait pas encore été signalé. Cependant, quelques temps après la publication (67) de nos premiers résultats, Burnes (68) synthétise le méthyl-3-furanne de la façon suivante :

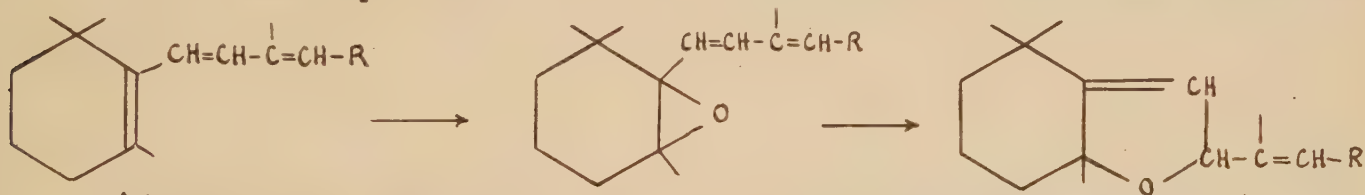


Le passage du β, γ -époxydiméthylacétal au méthyl-3-furoate de méthyle est effectué par chauffage à 150° en présence d'une trace d'acide p-toluène sulfonique; le phényl-3-furanne est préparé de la même manière. Burnes suppose que l'époxyde se réarrange intermédiairement en cétone et que la route probable est la suivante :



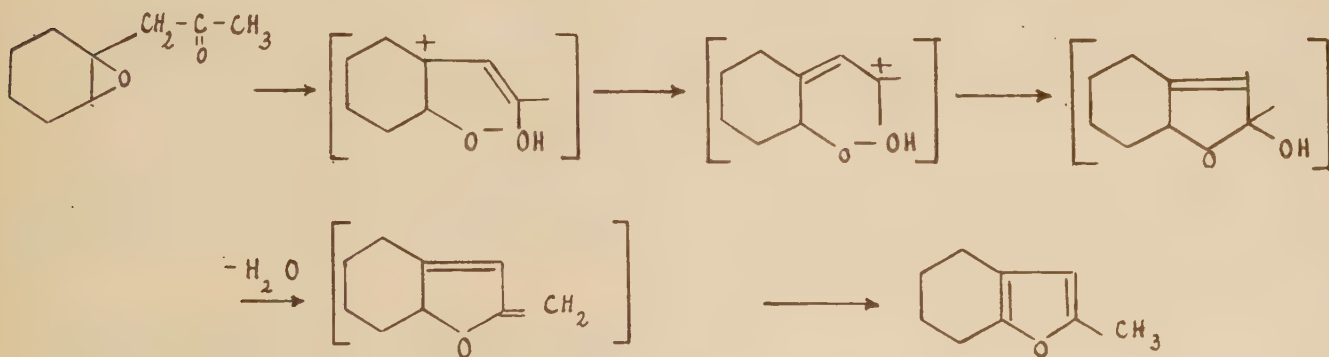
Il semble donc que le réarrangement des β, γ -époxycétones puisse être étendu aux β, γ -époxyaldéhydes; cependant le résultat de nos propres expériences ne paraît pas confirmer l'hypothèse émise par Burnes sur la formation intermédiaire d'un acétal- γ -cétonique.

L'obtention des furannes à partir d'époxycétones est à rapprocher de celle de certains pigments naturels, à partir des époxydes de nombreux carotènes, et auxquels Karrer et Jucker (69) attribuent une structure dihydrofurannique :

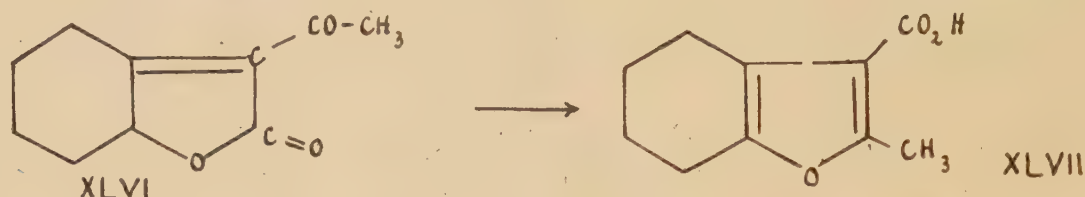


L'époxyde est obtenu à l'aide d'une solution d'acide monoperphthalique dans l'éther et le réarrangement par action du chloroforme contenant un peu d'acide chlorhydrique. D'après ces auteurs, la formation du pigment dans les plantes, à partir des carotènes, pourrait être due à l'action de l'eau oxygénée ou de peroxydes, action suivie du réarrangement par les acides minéraux présents.

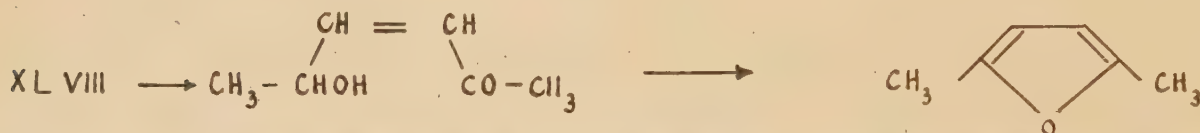
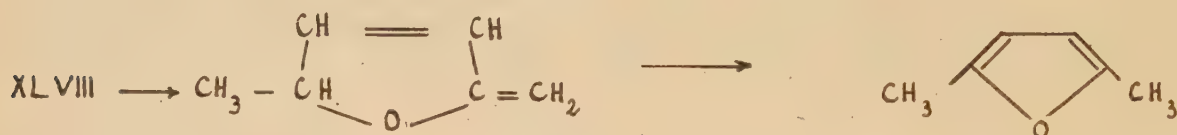
Nous avons supposé, pour expliquer la formation des furannes, le mécanisme suivant :



Nous rapprocherons tous ces résultats de ceux de Lacey (70) qui, traitant la lactone LXVI, par un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique ou seulement par simple distillation, obtient le furanne XLVII avec un rendement de 90 % :



et ceux de Heilbron et coll. (71) qui préparent le 2,5diméthylfuranne, à partir de XLVIII par traitement acide, et expliquent cette réaction de la façon suivante :



Oxydation d'un mélange de pulégone et d'isopulégone par l'acide perbenzoïque.

Il nous a paru intéressant de mettre à profit la facilité de passage des β , γ -époxycétones aux furannes pour tenter la synthèse de furannes existant dans la nature dans des conditions pouvant être considérées comme biologiques (cf. les Trav. de Karrer cités plus haut sur les pigments de la série du carotène). En effet, à côté de furannes naturels dont la filiation avec les sucres paraît certaine, on trouve des substances à noyau furannique dont le squelette vérifie la règle isoprénique et qu'on est dès lors tenté de rattacher, non seulement d'une manière purement formelle, mais encore biogénétiquement aux terpènes.

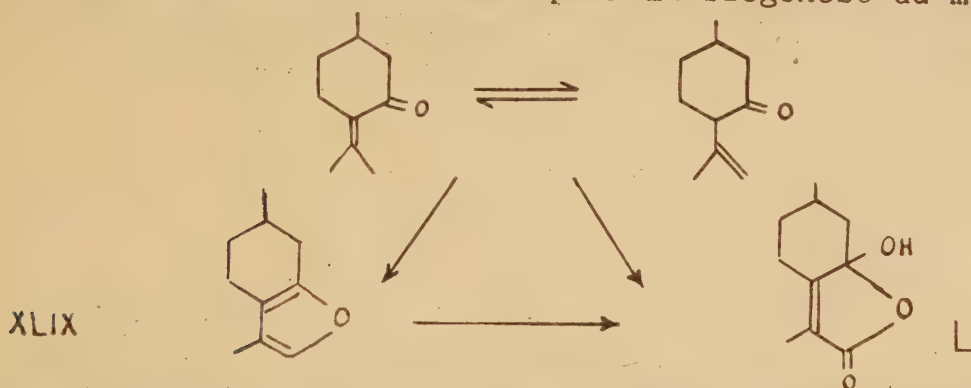
Le menthofuranne XLIX isolé dans certaines huiles essentielles à coté de pulégone et probablement d'isopulégone (72), et dont la synthèse par la méthode aux sultones de Treibs, Morel et Verkade est simple, se prête particulièrement bien à cette étude.

Un mélange d'isopulégone et de pulégone traité à froid par l'acide perbenzoïque, donne un mélange complexe d'époxycétones. On isole après traitement acide de ce mélange et entraînement à la vapeur, une

fraction E = 88-100°/13 nD = 1,4902/16°, à odeur de menthe, donnant avec l'anhydride une coloration jaune fugace et avec le chloranile, une coloration "lie de vin" (le menthofuranne authentique réagit de même). Cette fraction traitée par l'anhydride maléique dans le benzène abandonne après quelques heures, des cristaux incolores qui fondent après plusieurs recristallisations à 134° (benzène), et ne donnent pas de dépression avec l'adduct maléique du menthofuranne préparé à partir de la pulégone selon Treibs.

Ces résultats confirment donc l'existence de menthofuranne dans la fraction isolée.

L'auto-oxydation de la pulégone (73), ou de l'essence de pennyroyal (74) donne d'ailleurs, parmi d'autres produits, une substance dont le point de fusion paraît compatible avec celui de la lactone (L) isolée par auto-oxydation ou oxydation douce du menthofuranne et dont la structure a été élucidée récemment (75). Ce résultat s'accorde avec l'hypothèse proposée ci-dessous pour la biogénèse du menthofuranne :



La facilité de passage d'une cétone terpénique à un furanne ne permet évidemment pas d'affirmer une dépendance biogénétique irréfutable. Toutefois, elle suggère un classement de certains produits naturels furanniques parmi les terpènes (*).

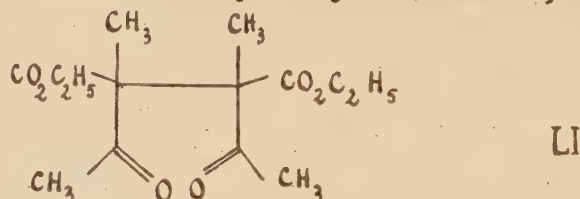
(*).- On rencontre par exemple, l'acide β -furoïque (1 chaînon isoprénique) dans la fraction non volatile à la vapeur de certaines huiles essentielles; la cétone ELSHOLTZIQUE (méthyl-3-isovaléroyl-2-furanne) est un monoterpène, l'IPOMEARONE un sesquiterpène.

III.- COUPURE HYDROLYTIQUE des FURANNES

L'hydrolyse des furannes en dérivés dicarbonylés est une réaction connue depuis longtemps. Harries (76) obtient le bis-acétal du succinaldéhyde en traitant le furanne par l'acide chlorhydrique dilué dans le menthol; le méthyl-2-furanne donne dans les mêmes conditions l'acétal de l'aldéhyde lévulique. Young et Allen (77) préparent l'acétonyl-acétone à partir du diméthyl-2,5-furanne avec un excellent rendement. Hunsdiecker (78) obtient l'undécanedione-2,5 (ultérieurement cyclisée en dihydrojasmone) par hydrolyse du méthyl-2-hexyl-5-furanne.

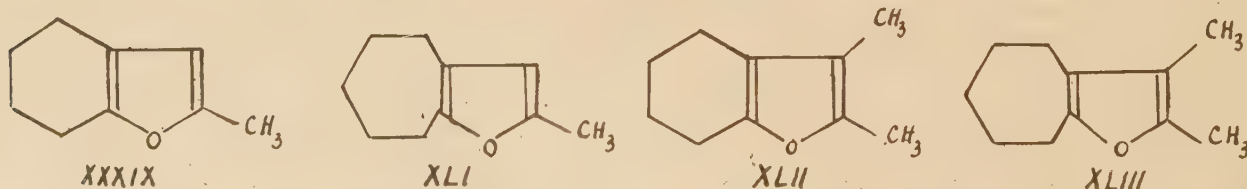
Cette réaction a été aussi appliquée aux furannes tri-substitués: Laycock (79) prépare la méthyl-3-hexane-dione-2,5 à partir du triméthyl-2,3,5-furanne; toutefois, Heilbron et coll. (71) n'ont pu hydrolyser le propyl-2-éthyl-3-méthyl-5-furanne en dicétone correspondante.

D'autre part, Willstätter (80) traitant l'ester (LI) par l'acide chlorhydrique obtient uniquement du tétraméthylfuranne dans des conditions où celui-ci devrait s'hydrolyser. Enfin, récemment



Fétizon (66) a montré que la réaction donnait lieu, en général, à un équilibre; celui-ci est totalement déplacé en faveur de la dicétone, seulement dans le cas des furannes-2,5-di-substitués; quant aux furannes tétra-substitués par des radicaux alcoyles, ils ne paraissent pratiquement pas attaqués.

La présente étude qui porte sur les quatre furannes préparés plus haut, confirme et précise ces résultats.



On a cherché soit à préparer les dicétones à partir des furannes, soit à étudier la marche de la réaction en suivant colorimétriquement la disparition du furanne, méthode rendue aisée, sinon très précise, par l'existence d'une réaction colorée, entre les furannes et le chloranile.

Les résultats obtenus indiquent une différence très nette de comportement entre les furannes XXXIX et XLII. Pour le furanne XXXIX) l'équilibre est atteint rapidement, et on obtient finalement,

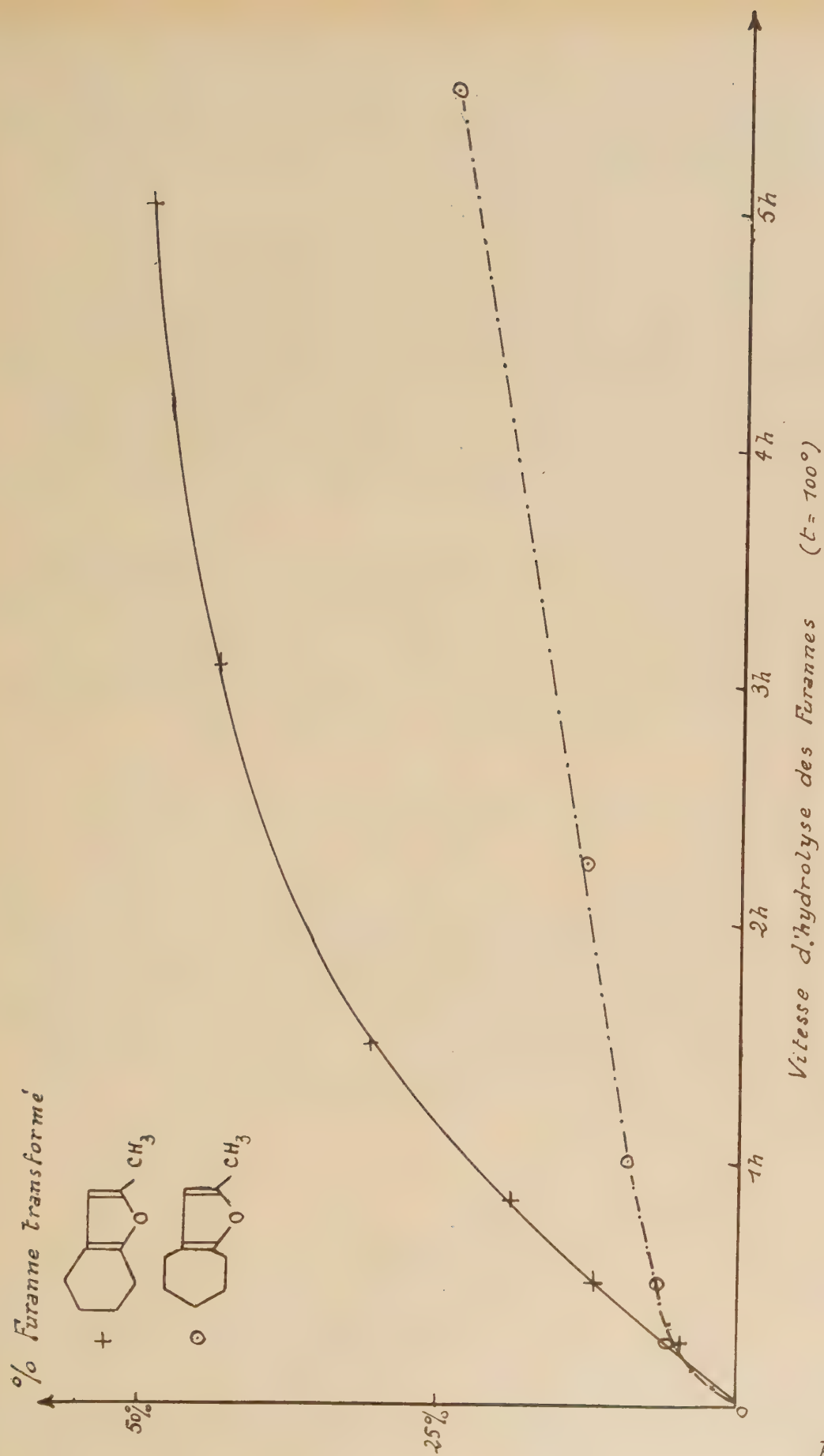
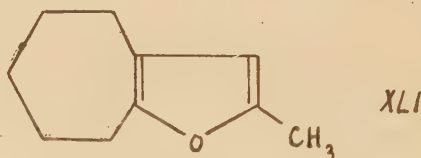
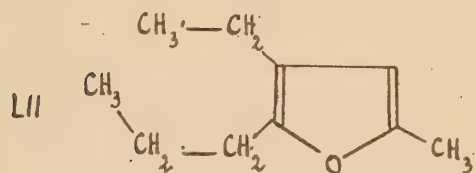


Fig. p. 28

par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué pendant deux heures, 56% d'acétonyl-2-cyclohexanone. L'existence de cet équilibre est confirmée par le dosage colorimétrique (voir courbe) qui indique 50% de furanne transformé en 5 heures.

Par contre, avec le furanne XLII, nous n'avons pu obtenir du point de vue préparatif, qu'un rendement de 6% en acétonyl-2-cycloheptanone, impure, identifiée par son spectre infra-rouge; la majeure partie du furanne de départ est récupéré. La courbe de dosage colorimétrique indique 23% de furanne transformé en 5 heures; mais ce résultat n'a que peu de valeur, si l'on considère les conditions des lesquelles les mesures sont faites : réaction lente, obscurcissement rapide de la solution entraînant des corrections importantes de densités optiques. A cause des résinifications annexes du furanne, la présence d'un équilibre n'est donc pas prouvée de façon sûre; cet équilibre doit cependant exister, mais il n'est pas favorable au furanne.

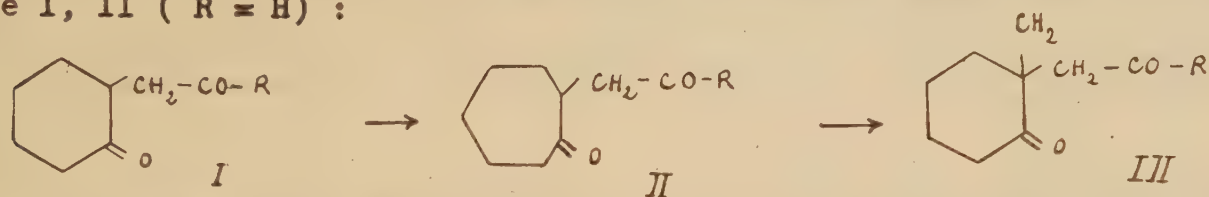
L'encombrement stérique plus grand du noyau cyclohepténique ne peut rendre compte à lui seul de ce phénomène. En effet, Fétizon trouve que si le méthyl-2-isopropyl-5-furanne est hydrolysé beaucoup plus lentement que le diméthyl-2,5-furanne, ces deux furannes donnent finalement le même rendement en dicétones correspondantes. Remarquons l'analogie de structure avec les furannes (XLI) et (LII), tous deux résistants à l'hydrolyse (71) :



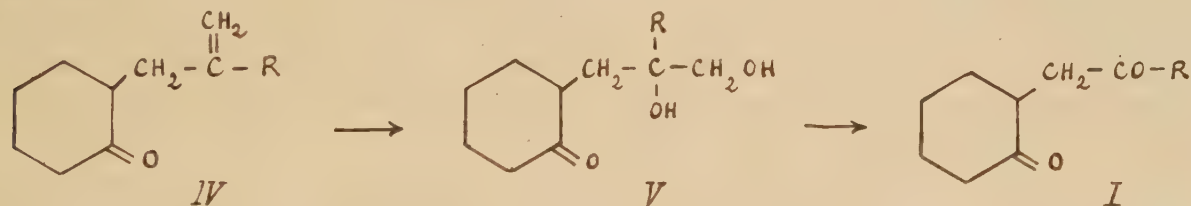
Les furannes XLII et XLIII ont un comportement très analogue à celui du tétraméthyl-furanne: quelles que soient les conditions d'hydrolyse employées, nous ne pouvons mettre en évidence, la formation de dicétone; on récupère seulement le furanne; la résinification est importante. L'étude cinétique par voie colorimétrique est également impossible: le noircissement du mélange réactionnel dès les premières minutes de la réaction (résinification du furanne) rend illusoire le dosage du furanne transformé.

D E U X I E M E P A R T I E

Nous décrivons, ici, une méthode de synthèse de dicétones 1,4 du type I, II, et III ($R = CH_3$) et d'aldéhydes cétoniques 1,4 du type I, II ($R = H$) :

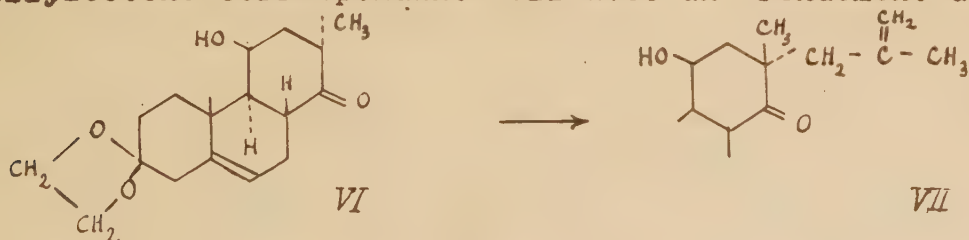


Le schéma de la réaction dans la série de la cyclohexanone est le suivant :



a) Préparation des cétones γ, δ -éthyléniques :

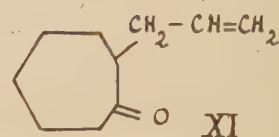
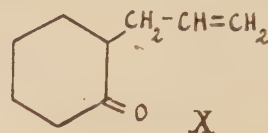
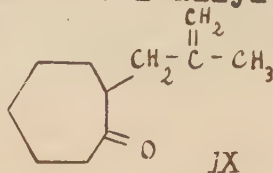
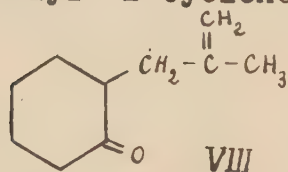
Pour préparer les cétones du type IV ($R = CH_3$) nous avons utilisé une méthode de synthèse analogue à celle que Sarett et coll. (81) ont employée lors de la synthèse stéréo-spécifique de la cortisone. Ces auteurs condensent l'iodure de méthallyle sur une cétone tricyclique VI en présence de tertio-butylate de potassium; ils obtiennent ainsi la méthallylcétone correspondante VII avec un rendement de 68 % :



A l'iodure de méthallyle, nous avons préféré le chlorure de méthallyle, moins réactif, mais plus stable, et, comme agent de condensation, le tertioamylate de sodium dont l'emploi a été discuté et préconisé par Conia (82) pour l'alkoylation des cétones; ce réactif a l'avantage d'être soluble dans le benzène ou le toluène.

C'est ainsi que nous avons obtenu à partir de la cyclohexanone la méthallyl-2-cyclohexanone VIII et à partir de la cycloheptanone la méthallyl-2-cycloheptanone IX; le rendement dans les deux cas est de 40%.

Nous avons aussi préparé de la même manière, à partir du chlorure d'allyle l'allyl -2-cyclohexanone X et l'allyl-2-cycloheptanone XI:



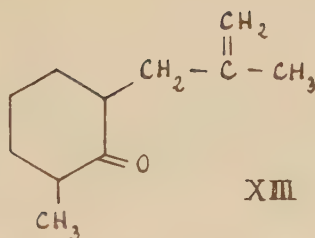
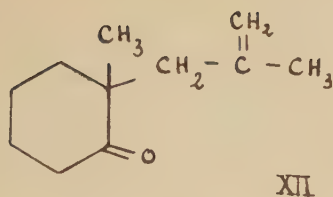
Lors de la condensation du chlorure de méthallyle sur la méthyl-2-cyclohexanone un problème va se poser : le nouveau substituant se fixe-t-il exclusivement sur le carbone déjà porteur du groupe méthyle ou, seulement de manière prépondérante, en se fixant aussi sur le carbone méthylénique en 6 ? Dans ce dernier cas, on obtiendra un mélange de 2 cétones (nous les appellerons cétone gem et cétone symétrique).

Ce problème a été étudié par plusieurs auteurs; Cornubert (83) a montré que la condensation sur la méthyl-2-cyclohexanone du sulfate de méthyle, du bromure d'allyle ou du bromure d'éthyle en présence d'amidure de sodium fournit un mélange contenant 85% de cétone gem et 15% de cétone symétrique; Colonge et Duroux (84) ont abouti aux mêmes conclusions et ont séparé les deux cétones isomères à l'aide de leur semicarbazone; Haller (85) avait en effet indiqué qu'il était difficile sinon impossible, de séparer par distillation la diméthyl-2,2 (85 %) et la diméthyl-2,6-cyclohexanone (15 %).

Bien qu'il existe des cas où la condensation se fasse exclusivement sur un des deux carbones (le carbone en 2 ou en 6 du groupe carbonyle), il convient dans ce genre de réaction d'être très prudent et de prévoir un moyen pour obtenir un produit de condensation pur. Birch, Jaeger et Robinson (86) bloquent le carbone méthylénique par le groupe CH_3 $\text{=CH-N-C}_6\text{H}_5$ effectuent la condensation, puis éliminent le groupe protecteur; Johnson et Posvic utilisent un procédé analogue par blocage à l'aide du groupe : =CH-O-i Pr (87).

Nous avons préféré employer la méthode de Bailey et Madoff (88) où la séparation des deux cétones isomères est effectuée après réaction : le mélange des deux cétones est traité par du formiate d'éthyle en présence de méthylate de sodium dans le benzène; seul la cétone gem, qui possède un groupe méthylène en α du groupe cétonique, réagit et donne un dérivé hydroxyméthylène que l'on extrait par la soude où il est soluble; on sépare ainsi facilement les deux cétones: la cétone symétrique, restée dans la couche organique, est récupérée et la cétone gem est régénérée de son dérivé hydroxyméthylène par décomposition de celui-ci à chaud en milieu alcalin (réaction inverse).

L'expérience montre que la condensation du chlorure de méthallyle sur la méthyl-2-cyclohexanone à l'aide du tertioamylate de sodium donne un mélange des deux cétones isomères, contenant 80 % de cétone gem XII et 20% de cétone symétrique XIII :



De même que pour la diméthyl-2,6-cyclohexanone, la cétone XIII doit consister en un équilibre de deux formes isomères cis et trans (89) inséparables par distillation.

Les dérivés caractéristiques des deux cétones XII et XIII ont été préparés, mais la semicarbazone de la cétone XIII a été obtenue avec beaucoup de difficulté; son point de fusion n'est pas très net et indique qu'il y a sans doute un mélange des semicarbazones des cétones cis et trans.

b) Préparation des dérivés dicarboxylés-1,4 :

Pour obtenir à partir des cétones γ , δ -éthyléniques du type IV les dérivés dicarboxylés du type I, plusieurs procédés sont possibles: on peut, ou bien traiter les cétones IV par l'ozone ou le permanganate en milieu eau-acétone, ce qui doit donner directement les dérivés dicarboxylés, ou bien faire la réaction en deux temps: préparation du glycol et coupure de celui-ci. Nous n'avons pas essayé l'ozonisation car nous ne disposons pas d'ozoniseur au début de cette étude; quant à l'oxydation par le permanganate en milieu eau-acétone (90) elle ne nous a pas donné de résultats encourageants. Nous avons donc employé la méthode indirecte:

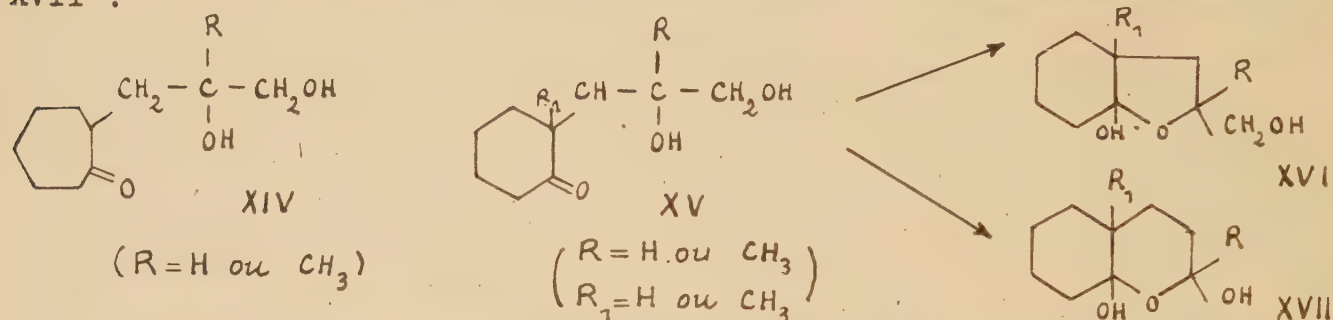
I- Préparation des glycols - α ,V :

Pour hydroxyler la double liaison, nous avons utilisé comme oxydant le permanganate de potassium en milieu aqueux; ce réactif a été employé par de nombreux chercheurs (91) pour préparer les glycols- α , mais les conditions opératoires varient avec chacun d'eux. Nous avons opéré de la façon suivante: la solution aqueuse de permanganate est additionnée, lentement et de manière à ce que la température ne dépasse pas + 5° ou + 15° selon les cas, à la cétone éthylénique en suspension dans l'eau ou en solution dans le dioxane; au cours de la réaction il n'y a pas de contrôle du pH, la réaction se fait donc en milieu alcalin. Après repos durant une nuit à 0°, le glycol est extrait par l'acétate d'éthyle de la façon habituelle, par évaporation du solvant on obtient le glycol sous forme d'un liquide sirupeux:

- dans le cas des cétones γ , δ -éthyléniques IX, XI dont la molécule possède le cycle de la cycloheptanone, le glycol ne cristallise pas même si on le laisse au repos sous vide à 0°; il ne donne pas de semicarbazone, mais son spectre infra-rouge indique nettement la présence d'une fonction carbonyle;
- dans le cas des cétones γ , δ -éthyléniques VIII, X, XII et XIII, dont la molécule possède le cycle de la cyclohexanone, le glycol cristallise toujours, plus ou moins rapidement, en un solide incolore

donnant une bonne analyse; le rendement varie entre 70 et 80 %. Cependant, le spectre infra-rouge pris en suspension dans le nujol ou en solution dans le chloroforme, révèle que le "glycol" ne contient pas de fonction carbonyle libre.

Le produit de la réaction possède donc des propriétés très différentes suivant que la cétone de départ est un dérivé de la cycloheptanone ou de la cyclohexanone (cétone en 7 ou cétone en 6). Dans le cas des cétones en 7 nous obtenons un glycol de structure normale XIV tandis que dans le cas des cétones en 6, à la suite d'une hémiacétalisation interne entre la fonction cétone du cycle et une des fonctions alcool de la chaîne latérale, le glycol s'est transformé en un lactol de structure tétrahydrofurannique XVI ou tétrahydropyrannique XVII :



Il n'est pas exclu d'ailleurs que sous forme solide le lactol soit constitué par un mélange des deux structures XVI et XVII (fusion peu nette); en solution dans eau-alcool ou eau-dioxane, il doit s'établir un équilibre entre la forme glycol libre XV et les formes cycliques (nous verrons au paragraphe suivant qu'en présence de périodate de sodium le lactol en solution réagit comme un glycol normal).

Nous avons pensé au cas analogue des sucres qui en solution peuvent se présenter comme un équilibre entre les formes cycliques pyranose et furanose (α et β) et la forme aldéhyde libre, équilibre où domine la forme pyranose plus stable; à l'état solide au contraire, l'une ou l'autre de ces formes peut être isolée.

Les hémiacétals linéaires ne sont pas stables en général, mais il semble que les lactols le soient beaucoup plus; c'est ainsi que Normant (92) signale la formation d'hémiacétals cycliques à partir d'aldéhydes γ -hydroxy (chaînon à 5 atomes), et que Hurd et Saunders (93) ont observé que la γ -hydroxy butyraldéhyde et la δ -hydroxyvaléraldéhyde existaient en solution, principalement sous la forme hémiacétalique (cycle à 5 ou 6 atomes).

D'autre part, Fieser et coll. ont signalé les exemples de formation de lactol possédant un cycle à 6 atomes (94) ou bien cycle à 5 atomes comme dans le cas du système germinépseudogerminé (95).

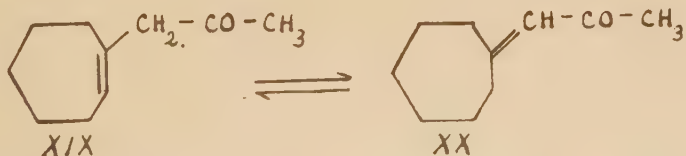
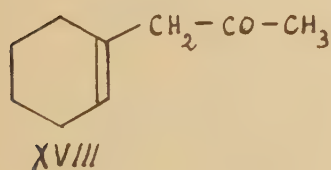
En ce qui concerne la structure de nos lactols, nous n'avons pas pu trancher entre les deux formes possibles XVI et XVII (cycle à 5 ou 6 atomes). Les spectres infra-rouges des lactols, même en admettant

que ceux-ci existent sous une seule forme, sont difficiles à interpréter car les vibrations de valence du groupe C-O de l'éther cyclique furannique ou pyrannique et des fonctions alcools (primaire, secondaires ou tertiaire) ont des fréquences très voisines; il semble d'ailleurs, d'après l'allure des bandes d'absorption, que nous ayons affaire à un mélange d'isomères.

Il est remarquable qu'il existe une telle différence de comportement entre les glycols du type XV, qui se lactolisent très facilement, et ceux du type XIV qui restent sous forme glycol libre. Schechter et coll. (10) ont montré, en s'appuyant sur de nombreux exemples, qu'un cycle à 6 atomes était beaucoup moins stable lorsqu'il comportait une double liaison exocyclique que lorsqu'il comportait une double liaison endocyclique, et que l'effet était inversé dans le cas d'un cycle à 5 atomes. D'autre part, Brown a signalé que les réactions impliquant un changement de 3 à 4 dans l'état covalentiel d'un atome de carbone d'un cycle (par exemple formation de la cyanhydrine d'une cétone) se faisaient plus facilement pour les cyclohexanones que pour les cyclopentanones. D'où en particulier, la tendance des sucres à exister plus naturellement sous forme pyranose que sous forme furanose. Nous pouvons expliquer de la même façon la cyclisation des glycols du type XV: la cyclisation fait disparaître la double liaison exocyclique de la fonction carbonyle et donne naissance à une structure plus favorable, le lactol XVII, dont la molécule comporte deux cycles à 6 atomes sans double liaison exocyclique; la formation du lactol XVI est moins favorisée car la molécule est construite avec un cycle à 6 atomes et avec un cycle à 5 atomes.

Nous pouvons alors supposer que la résistance du glycol XIV à la lactolisation tient à ce que les propriétés d'un cycle à 7 atomes se rapprochent de celles d'un cycle à 5 atomes en ce qui concerne la stabilité de ces cycles vis-à-vis des doubles liaisons exo et endocycliques.

A l'appui de cette hypothèse, nous avons signalé dans la première partie de notre travail, que la cyclohexenylpropanone XVIII était stabilisée sous cette forme (71 % à l'équilibre) par la double liaison endocyclique dans le cycle à 6 atomes, tandis que la cycloheptenylpropanone XIX était déstabilisée et qu'à l'équilibre c'était l'isomère conjuguée XX (double liaison exocyclique) qui était favorisée (65 %)



Pour terminer, signalons que nous avons aussi étudié l'oxydation des cétones γ , δ -éthyléniques par l'acide perbenzoïque; nous obtenons bien, après ouverture acide de l'époxyde, le même lactol que celui obtenu par oxydation à l'aide du permanganate; cependant l'opération est plus longue et le rendement moins boins. Nous avons essayé aussi l'hydroxylation de la double liaison par l'eau oxygénée en présence d'anhydride molybdique selon la méthode de Mugdan et Young (96); les résultats n'ont pas été très encourageants.

En résumé, l'emploi du permanganate de potassium en milieu aqueux (pH alcalin) nous a donné d'excellents résultats et évite avantageusement l'utilisation du tétr oxyde d'osmium.

II - Oxydation des glycols- α .

La coupure oxydante des glycols- α par le tétraacétate de plomb (97) ou l'acide périodique (98) (ou son sel de sodium) avec formation de dérivés carbonylés est une réaction classique:



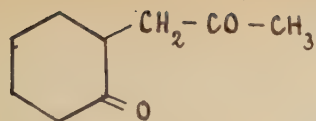
Nous l'avons appliquée aux glycols du type XIV et XV, mais nous avons préféré utiliser le métapériodate de sodium plus commode à manipuler (*).

La réaction est effectuée de la façon habituelle: à la solution aqueuse de métapériodate de sodium (pH= 4) on additionne rapidement en agitant le glycol ou le lactol en solution dans le méthanol ou le dioxane: il y a un léger échauffement, mais le pH ne varie pas. On continue l'agitation à température ambiante pendant quelques heures; on peut suivre le cours de la réaction par dosage du métapériodate à l'aide d'anhydride arsénieux et d'iode (98). Par extraction puis distillation, on obtient aussi bien à partir du glycol XIV que du lactol XVI ou XVII, le dérivé dicarbonylé attendu.

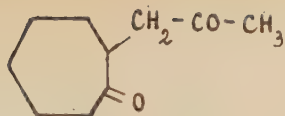
Nous avons préparé de cette façon les dicétones_{1,4} suivantes: l'acétonyl-2-cyclohexanone XXI (56%), déjà préparée par une autre méthode dans la première partie; l'acétonyl-2-cycloheptanone XXII (62% à partir du glycol, 56% à partir de la cétone éthylénique) que nous n'avons pas réussi à obtenir de façon correcte par coupure hydrolytique du furanne correspondant (+); la méthyl-2-acétonyl-6-cyclohexanone XXIII et la méthyl-2-acétonyl-2-cyclohexanone XXIV (78% à partir du lactol, 63% à partir de la cétone éthylénique).

(*).- Nous avons essayé cependant l'oxydation par le tétraacétate de plomb dans le benzène en présence de carbonate de potassium: nous avons ainsi obtenu l'acétonylcyclohexanone avec un rendement de 51 %.

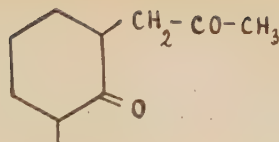
(+).-Islam et Raphaël (99) viennent de préparer cette dicétone par une réaction d'expansion de cycle entre la cyclohexanone et une nitrosométhyluréthane.



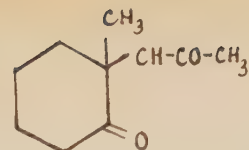
XXI



XXII



XXIII



XXIV

Dans le cas de la dicétone XXIV une première analyse ne nous ayant pas donné de résultats excellents, nous avons pensé que le corps contenait encore un peu de formol (il se forme du formol lors de l'oxydation et on le sent nettement à la fin de la réaction); c'est pourquoi nous avons chauffé à reflux la dicétone dans l'éther de pétrole léger en faisant passer en même temps à l'intérieur du liquide chaud un courant d'azote destiné à entraîner les dernières traces de formol. Malgré cette purification, l'analyse n'est pas meilleure. Cependant, la bis 2,4 D N P de la dicétone donne une bonne analyse ainsi que tous les corps préparés par la suite à partir de XXIV.

Les dicétones 1,4 XXI, XXII et XXIII ont été caractérisées par leur N-p-nitrophénylpyrrole (100) et le spectre ultra-violet de ceux-ci :

XXI : λ max. = 326 m μ (log ϵ = 3,90)

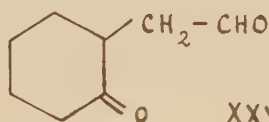
XXII : λ max. = 323 m μ (log ϵ = 3,84)

XXIII : λ max. = 324 m μ (log ϵ = 3,83)

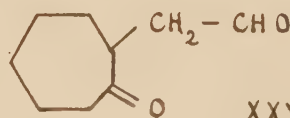
Le λ max indique bien que les pyrroles sont 2,3,5 trisubstitués (66) (101).

La dicétone XXIV ne peut être caractérisée naturellement que par sa bis-2,4 D N P.

Nous avons obtenu par la même méthode, deux aldéhydes cétoniques 1,4 : la cyclohexanonylacétaldéhyde XXV (64%) et la cycloheptanonylacétaldéhyde XXVI (50%). Ces aldéhydes sont des liquides incolores, rougissant à l'air et possédant l'odeur piquante des aldéhydes:



XXV



XXVI

Les aldéhydes cétoniques XXV et XXVI donnent les réactions caractéristiques des aldéhydes avec la liqueur de Fehling et l'oxyde d'argent ammoniacal; mais par action du chlorhydrate de métaphényllynnène diamine, la fluorescence verdâtre que les acétaldéhydes sont censées donner (102) ne se présente pas : il se forme lentement un liquide rosé épais et trouble. L'aldéhyde lévulique produit les mêmes réactions.

Ces aldéhydes cétoniques n'ont pu être caractérisées, comme les dicétones 1,4 par formation d'un N-p-nitrophénylpyrrole correspondant; dans les conditions opératoires où le pyrrole se forme avec les dicétones 1,4 nous obtenons dans ce cas un solide jaune dont la structure n'a pu être élucidée.

C'est pourquoi nous avons caractérisé ces aldéhydes cétoniques par leur réaction avec la dimédone (preuve d'une fonction aldéhyde) et par leur bis 2,4-D N P (preuve de deux fonctions carbonyles).

TROISIEME PARTIE

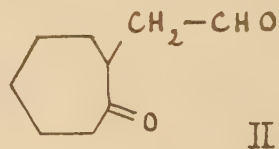
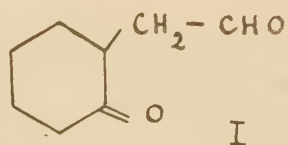
Les composés dicarboxylés 1,4 préparés précédemment peuvent servir de matière première pour la synthèse de nombreux dérivés intéressants:

- les aldéhydes cétoniques 1,4 peuvent par cyclisation conduire à des furannes 2,3 disubstitués; seul, parmi ces dérivés du furanne, le diméthyl-2,3 a été synthétisé. Il serait donc intéressant d'en préparer d'autres pour étudier leurs propriétés d'autant plus que certains corps naturels, comme le cafestol, possèdent dans leur molécule un cycle furannique 2,3 disubstitué par le cycle du cyclohexane (103);
- les dérivés dicarboxylés peuvent par cyclisation donner les pyrroles bicycliques correspondants, qui, dans le cas des pyrroles possédant un cycle à 7 carbones, sont les précurseurs potentiels d'aza-1-azulènes;
- les dicétones 1,4 peuvent par cyclisation fournir les bicyclohexonones et ^{de l'étude} décénones correspondantes, dont la préparation est utile dans le cadre ^{de l'étude} des substances naturelles (azulènes, stéroïdes).

a) Préparation des hétérocycles.

1) Essais de préparation des furannes 2,3-disubstitués.

Tous les essais tentés pour préparer à partir des aldéhydes cétoniques I et II les furannes 2,3 disubstitués correspondants ont échoué; quelles que soient les conditions opératoires ou bien nous récupérons le corps de départ, ou bien nous n'obtenons que des résines:



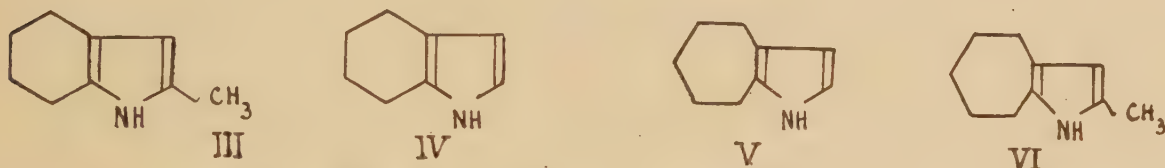
Nous avons essayé la cyclisation dans l'acide chlorhydrique à 5% à reflux, ou à froid, en tube scellé en présence d'eau et de quelques gouttes d'acide acétique, 24 heures à 165°, au bain-marie pendant quelques minutes avec de l'acide acétique dilué et une goutte d'acide sulfurique à 10%, à reflux dans le toluène anhydre en présence d'une trace d'acide acétique, d'acide paratoluène sulfonique ou d'acide sulfurique concentré, à reflux dans le méthylcellosolve en présence

d'un peu d'acide chlorhydrique dilué, à reflux dans une solution hydro-alcoolique d'acide sulfurique à 5%, par simple distillation à pression ordinaire ou sous léger vide, seul ou en présence d'une trace d'acide.

2) Préparation des pyrroles.

La préparation des pyrroles substitués sur l'azote à partir de dérivés dicarbonylés 1,4 et d'une amine aliphatique ou aromatique est une réaction couramment utilisée (104) et que nous avons nous-mêmes employée pour caractériser les dicétones 1,4. Mais il y a peu d'exemples d'obtention d'un pyrrole non substitué sur l'azote par une méthode analogue. Harries (105) a obtenu le pyrrole lui-même en traitant le dialdéhyde succinique en solution dans l'alcool à froid par de l'ammoniac, ou par ébullition avec de l'acétate d'ammonium; Paal (106) opère en tubes scellés avec une solution d'ammoniac dans l'alcool.

D'un autre côté, le méthyl-2-tétraméthylène-4,5-pyrrole III a été préparé par hydrogénation de l'indole correspondant (107) ou bien à partir de la monooxime de la cyclohexanedione 1,2 et de l'acétylacétate d'éthyle (108). Treibs (109) utilise un procédé analogue pour obtenir d'autres pyrroles, mais échoue avec le tétraméthylène-2,3-pyrrole IV; pour préparer ce corps, il laisse au repos pendant 10 jours un mélange de cyclohexanone, de chloracétaldéhyde et d'ammoniac à 10% il obtient ainsi le pyrrole IV impur avec un rendement inférieur à 1%; une autre méthode à partir de la chloro-2-cyclohexanone, du sel de sodium de l'oxalyl-acétate d'éthyle et de l'ammoniac à 10% fournit le pyrrole IV avec un rendement un peu meilleur.



Pour préparer les pyrroles IV, V et VI, nous avons utilisé la méthode décrite dans Org. Synth. (110) à propos de la préparation du diméthyl-2,5-pyrrole à partir de l'acétonylacétone : chauffage du dérivé dicarbonylé à 110° sous azote avec du carbonate d'ammonium.

Nous avons obtenu ainsi à partir de la cyclohexanonylacétaldéhyde I, de la cycloheptanonylacétaldéhyde II et de l'acétonyl-2-cycloheptanone respectivement les pyrroles IV (20%), V (28%) et VI (65%). Ces corps se présentent sous forme de solides incolores quand ils sont fraîchement préparés; ils sont facilement sublimables. Mais alors que les pyrroles 2,3 disubstitués IV et V sont assez stables à l'air et se conservent relativement bien, le pyrrole VI 2,4,5 trisubstitué est très sensible à l'air et il est impossible de le conserver sans altération.

Signalons que nous avons essayé de copuler le pyrrole IV avec la paranitraniline selon la méthode de Ciusa (111) dans l'espoir d'obtenir un azopyrrole cristallisé, coloré et purifiable par chromatographie. Nous n'avons obtenu aucun produit défini.

Nous avons tenté aussi la déshydrogénation du pyrrole VI dans le but d'obtenir l'aza-1-azulène correspondant. Actuellement, en dehors de quelques benzo et naphto-aza-1 azulènes et du phényl-3-aza-1-azulène, aucun aza-1-azulène substitué par des radicaux alcoyles n'a été isolé; seul l'aza-1-azulène lui-même (instable d'ailleurs) a été synthétisé récemment (112) à partir de l'hydroxy-2-aza-1-azulène, lui-même préparé à partir de l'amino-2-tropone. Nous appuyant sur les travaux de Treibs et coll. (113) qui ont obtenu le benzo-2,3-aza-1-azulène par déshydrogénation du pyrrole correspondant, nous avons employé la même méthode que ces auteurs : chauffage à reflux du pyrrole dans l'alcool amylique en présence de chloranile. Malheureusement, la déshydrogénation du pyrrole VI par ce procédé échoua ; aucun produit défini ne pouvant être isolé.

b) Cyclisation des dicétones 1,4 en cyclopenténones.

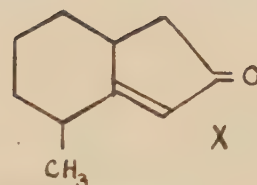
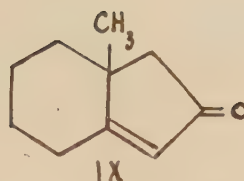
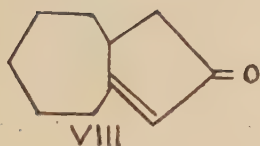
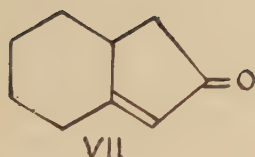
La condensation aldolique intramoléculaire des dicétones 1,4 linéaires conduit à la production de cyclopentène-2-ones-1 avec de bons rendements. La réaction a été étudiée lors de la synthèse de la jasnone par Hunsdiecker (114) qui a montré que la cyclisation se faisait toujours en milieu alcalin, alors qu'en milieu acide la formation de la cyclopenténone était infime, sinon nulle. Crombie a appliqué cette même réaction à la synthèse des cinérones, de la pyrétrone et de cétones analogues (115), et Acheson et Robinson ont réussi à cycliser ainsi l'acétonylacétone (116).

La réaction a aussi été employée avec beaucoup de succès pour la cyclisation de dicétones 1,4 polycycliques (117).

Enfin Islam et Raphaël ont préparé la bicyclo-(4,3,0)-nonène-6-one-8 VII par cyclisation de l'acétonyl-2-carbéthoxy-2-cyclohexanone (1) et la bicyclo (5,3,0)-décène-7-one-9 VIII par cyclisation de l'acétonyl-2-cycloheptanone (99); Lloyd et Rowe (118) avaient d'ailleurs obtenu la même bicyclodécène VIII par cyclisation de l'acétonyl-2-carbéthoxy-2-cycloheptanone.

De notre côté, nous avons effectué, par reflux dans la potasse aqueuse à 5%, la cyclisation des dicétones 1,4 préparés précédemment; c'est ainsi que nous avons isolé avec d'excellents rendements la bicyclononénone VII et la bicyclodécène VIII déjà connues et deux nouvelles bicyclononénones : la bicyclo(4,3,0)-méthyl-1-nonène-6-one-8, IX et la bicyclo(4,3,0)-méthyl-5-nonène-6-one-8, X (cette dernière isolée seulement sous forme de semicarbazone).

Les bicyclononénones VII et IX ont été purifiées par l'intermédiaire de leur semicarbazone et nous avons vérifié que la semicarbazone préparée à partir de la cétone régénérée était identique à la semicarbazone initiale : il n'y a donc pas eu modification de structure:

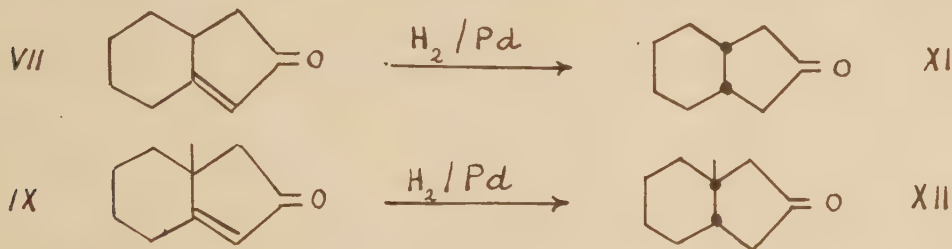


Ces cétones pures ont alors été hydrogénées catalytiquement à l'aide du palladium à 10% sur carbonate de strontium; le volume théorique d'hydrogène est absorbé assez rapidement.

Dans le cas de la bicyclononénone VII nous obtenons en traitant le produit d'hydrogénation par le réactif à la semicarbazide une semicarbazone qui, après deux recristallisations, fond à point fixe et donne avec le réactif de Schinz une 2,4 D N P homogène à la chromatographie. La semicarbazone fond à 209,5° en capillaire et à 226° au bloc Maquenne; elle semble correspondre à la semicarbazone du dérivé cis préparé par Hückel (119) et qui fond à 215° (la semicarbazone du dérivé trans fond à 243°).

Dans le cas de la bicyclononénone IX, le produit d'hydrogénation est solide (F = 35-39°) et donne, comme dans le cas précédent, une semicarbazone qui fond tout de suite à point fixe (F = 208,5° en capillaire et 233-235° au bloc Maquenne) et fournit une 2,4 D N P homogène. Il doit s'agir, ici aussi, de la cétone cis obtenue par Linstead (120), qui indique 39-40° pour la cétone et F = 220° pour la semicarbazone (la cétone trans n'est pas connue).

Ces résultats indiquent que l'hydrogénation des cétones VII et IX est stéréospécifique et conduit aux cétones saturées cis au sens de Hückel et de Linstead: c'est-à-dire à la cis-bicyclo(4,3,0) nonanone-8- XI et à la cis-bicyclo(4,3,0)méthyl-1-nonanone-8 XII.



Signalons que la chaleur de combustion de la cis-bicyclo(4,3,0) nonanone-8, XI est supérieure à celle de son isomère trans; il semble donc que nous ayons obtenu par hydrogénation catalytique l'isomère le moins stable, l'isomère cis.

QUATRIEME PARTIE

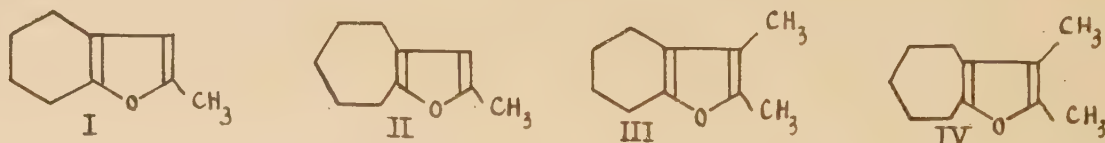
Au cours de cette étude, nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'infra-rouge de certains dérivés. Leur examen nous a amené à faire plusieurs remarques que nous avons rassemblées ici.

a) Spectre infra-rouge des furannes.

Fétizon (66) a montré dans une série d'exemples que la région 1.480-1.670 cm^{-1} , région des vibrations de valence C = C, était très caractéristique de la position des substituants alcoyles sur le noyau furannique. Ainsi le furanne lui-même possède deux bandes à 1.481 et 1.579; mais par substitution, il y a déplacement de ces bandes vers les plus courtes longueurs d'onde. L'auteur donne pour les furannes 2,3,5, trisubstitués et pour les furannes tétrasubstitués les fréquences suivantes :

{	2, 3, 5	: 1.590 cm^{-1}	1.638 $\pm$ 1 cm^{-1}
	2,3,4,5	: 1.600 cm^{-1}	1.658 cm^{-1}

Nos propres résultats sur les furannes I, II, III, IV sont les suivants :



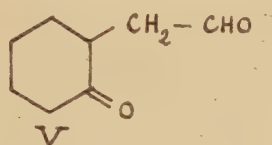
2,3,5 {	I :	1.585 cm^{-1}	1.638 cm^{-1}
	II :	1.586 "	1.644 "
2,3,4,5 {	III :	1.599 cm^{-1}	1.648 cm^{-1}
	IV :	1.609 "	1.655 "

L'accord entre les résultats de Fétizon et les nôtres est assez satisfaisant compte tenu de la structure spéciale de nos furannes.

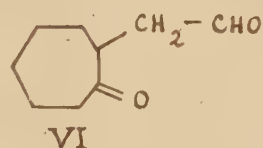
Remarquons que les furannes trisubstitués I et II présentent vers 3.100 cm^{-1} une petite bande due à la vibration de valence C - H de la double liaison; cette bande est bien absente dans les furannes tétrasubstitués III et IV.

b) Spectres infra-rouges des aldéhydes cétoniques 1,4 et des dicétones 1,4.

A la différence des dicétones 1,4 examinées ici, les aldéhydes cétoniques 1,4 présentent vers 1.700 cm^{-1} , région des vibrations de valence du groupe carbonyle un doublet :



1.720 et 1.705 cm^{-1}



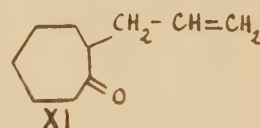
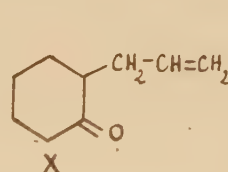
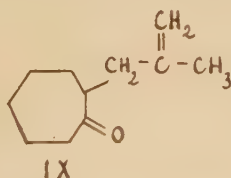
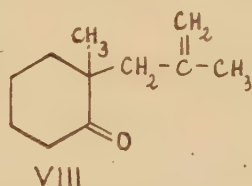
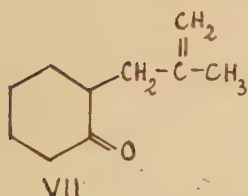
1.719 et 1.699 cm^{-1}

La première bande 1.720 cm^{-1} caractérise la fonction aldéhyde, tandis que l'autre bande doit être attribuée à la fonction cétonique dans le cycle.

Le spectre des deux aldéhydes V et VI présente aussi une bande à 2.715 cm^{-1} pour V, 2.726 pour VI, due à la vibration de valence C-H dans le groupe fonctionnel -CHO (121).

Remarquons enfin que le spectre des dicétones 1,4 examinées, qui toutes possèdent le groupement $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$, présente à $1.363 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ une forte bande créée par la vibration de déformation symétrique C-H dans le groupe méthyle en α du carbonyle; les aldéhydes V et VI ne possèdent pas cette bande.

c) Spectres infra-rouges des méthallyl et des allylcétones.



Nous avons trouvé pour la fréquence de la vibration de valence du groupe $\text{C}=\text{O}$ les valeurs suivantes :

VII	VIII	IX	X	XI
1.705	1.703	1.699	1.703	1.698

Nous avons pris d'autre part les spectres infra-rouges de la cyclohexanone et de la cycloheptanone; ν (C = O) : 1.708 cm^{-1} pour la cyclohexanone et 1.699 cm^{-1} pour la cycloheptanone (*). Nous voyons donc qu'il n'y a pas d'abaissement appréciable de la fréquence

ν (C = O) pour les méthallylcétones. Ce résultat ne concorde pas avec celui de Sarett (81) qui indique que les cétones du type VIII possèdent une fréquence anormale en ce qui concerne la vibration de valence du groupe carbonyle : entre 1681 et 1.675 cm^{-1} .

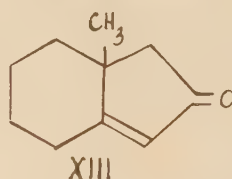
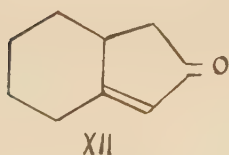
D'autre part, les spectres infra-rouges des cétones VII, VIII et IX possèdent bien les bandes caractéristiques du groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$:

	VII	VIII	IX
ν (C - H)	3.070	3.059	3.073
ν (C = C)	1.644	1.642	1.644
δ (C - H)	888	892	888

Dans le cas des cétones X et XI, nous avons des valeurs analogues pour le groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$:

	X	XI
ν (C - H)	3.060	3.061
ν (C = C)	1638	1.638
δ (C - H)	995 et 910	997 et 911

d) Spectres infra-rouges des bicyclononénones.



(*).- Pour la ν (C = O) de la cyclohexanone, les valeurs suivantes ont été indiquées : 1.718 cm^{-1} par Lecomte (122), 1.710 cm^{-1} (liquide) par Prelog (123), 1715 cm^{-1} par Schubert et Sweeney (124), 1.712 cm^{-1} (dans Cl_4C) par Corey (125); la ν (C = O) de la cycloheptanone a aussi été calculée : 1.704 cm^{-1} (124), 1.700 dans le tétrachlorure de carbone (125), 1.699 cm^{-1} sous forme liquide (126) et 1.709 cm^{-1} (122).

La fréquence de la vibration de valence du groupe carbonyle est de 1.704 cm^{-1} pour XII et 1.698 cm^{-1} pour XIII ; ces valeurs, assez élevées pour des cétones conjuguées, sont normales pour des cyclopenténones à cause de la tension dans le cycle.

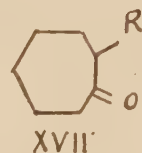
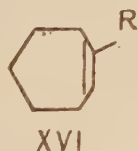
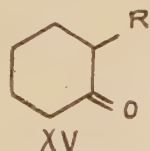
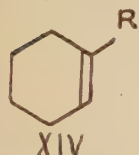
Notons les bandes caractéristiques du groupe $>\text{C}=\text{CH}$:

ν (C - H)	3.051	3.059
ν (C = C)	1.619	1.622
δ (C - H)	855, 833, 818 XII	852, 826, 811 XIII

Mais le résultat le plus intéressant est donné par la valeur de la fréquence de la vibration de déformation symétrique C-H dans le groupe méthylangulaire de la cétone XIII; nous trouvons 1.378 cm^{-1} , ce qui confirme l'hypothèse de Jones et Cole (127) qui attribuent au méthylangulaire situé entre deux cycles à 6 carbones la fréquence 1.368 cm^{-1} , valeur confirmée par Bottomley, Cole et White (128, et au méthylangulaire situé entre un cycle à 6 carbones et un cycle à 5 carbones, la fréquence $1.375\text{--}1.378\text{ cm}^{-1}$.

e)

L'examen des spectres infra-rouges des dérivés du type XIV, XV, XVI et XVII :



nous a fait remarquer dans la région $2.640\text{--}2.690\text{ cm}^{-1}$ l'existence d'une bande assez faible, mais toujours présente et dont la fréquence semble liée de façon systématique à la structure des corps examinés, bien que dans cette région le faible pouvoir dispersif du spectrographe utilisé ne permette pas des mesures précises.

La fréquence de cette bande est toujours plus élevée pour les dérivés XVI et XVII que pour leurs homologues inférieurs XIV et XV; de plus, sa valeur moyenne est sensiblement la même pour les dérivés XIV et XV d'une part, et pour les dérivés XVI et XVII d'autre part.

Nous avons rassemblés ces résultats dans le tableau ci-dessous :

R	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CN}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$
XIV	2.648	2.652	2.645	2.656
XVI	2.671	2.671	2.687	;2.685

valeur moyenne de la fréquence { XIV : $2.651 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$
 { XVI : $2.679 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$

R	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
XV	(2.659)	2.650	2.661	2.649
XVII	(2.667)	2.675	2.687	2.671

valeur moyenne de la fréquence { XV : $2.655 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$
 { XVI : $2.679 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$

Il semble donc que la fréquence de cette bande puisse être utilisée pour caractériser d'une part, les cyclohexènes substitués en 1 ou les cyclohexanones substituées en 1 et, d'autre part, les dérivés correspondants du cycloheptène ou de la cycloheptanone. Il est certain d'ailleurs que la fréquence de cette bande est influencée par le degré et la place de la substitution sur le noyau.

Jones et Sandorfy signalent qu'aux hautes concentrations, les cycloparaffines montrent un grand nombre de faibles bandes entre 3.500 et 2.500 cm^{-1} , bandes rassemblées sous le vocable de bandes de combinaison, et que ces bandes peuvent être utilisées dans des buts d'identification.

Bellamy, d'autre part, indique que des composés tels que le dioxane et la cyclohexanone possèdent dans la région 2.850-2.500 cm^{-1} des bandes assez faibles dont aucune explication n'a pu être donnée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet ont été déterminés en solution dans l'éthanol (sauf mention contraire) avec le spectrographe Cary du Collège de France, les spectres d'absorption dans l'infra-rouge, sous forme liquide, avec le spectrographe à double faisceau Baird de la Faculté de Pharmacie.

Sauf indications, les points de fusion ont été pris en capillaire et ne sont pas corrigés.

Les chromatographies ont toutes été réalisées sur alumine Prolabo.

Carbéthoxy-2-cyclohexanone.

On la prépare selon Org. Synth. (coll. vol. II, 531)

$E = 117-118^{\circ}/20$ $n_D = 1,4770/21^{\circ} 5$.

Le rendement est de 60 %.

Carbéthoxy-2-phénacyl-2-cyclohexanone.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Fusco et Trave [gazz. chim. ital. 80 (1950), 496] : condensation de la bromacétophénone sur la carbéthoxy-cyclohexanone dans le toluène en présence de sodium en poudre. Nous obtenons le produit désiré : $F = 92-94^{\circ}$ (eau-éthanol) (Fusco et Trave: $F = 94^{\circ}$) avec un rendement de 50 %.

Phénacyl-2-cyclohexanone.

A une solution de 1,65 g. de soude dans 30 cc. d'eau et 10 cc. d'éthanol, on additionne goutte à goutte, en agitant et en maintenant la température en dessous de $+ 20^{\circ}$, une solution de 3 g. (0,0104 mol.) de carbéthoxyphénacylcyclohexanone dans 5 cc. d'éthanol. La suspension ainsi formée est agitée sur une secoueuse pendant 48 heures à température ordinaire. On élimine l'alcool au bain-marie, extrait à l'éther et évaporé. On obtient 1,35 g. (60 %) de cristaux incolores : $F = 45-46^{\circ}$ (Fusco et Trave : $F = 47^{\circ}$).

N-p-nitrophénylpyrrole :

Après chromatographie dans benzène-hexane 3/1 et recristallisation dans benzène-hexane :

F * 151-152° petits prismes jaunes

λ Max. = 292 m μ (log. ϵ = 4,25)

Analyse : C₂₀ H₁₈ N₂ O₂

calc. N % 8,80 - tr. N % 8,90

(Cyclohexène-1')-yl-2-acétonitrile.

On utilise la méthode décrite par Org. Synth. (1). On obtient avec un rendement de 75 % un liquide incolore ayant les caractéristiques suivantes (1) :

E = 103°/20

n_D = 1,4781/22°

Dans une autre expérience l'acide-nitrile intermédiaire a été décarboxylé par reflux dans la pyridine, en présence de poudre de cuivre, au lieu de l'être par simple chauffage ; cette modification n'apporte pas d'améliorations sensibles.

Spectre infra-rouge :

2933	2868	2652	2247	2222	1674	1630	1464
1449	1442	1418	1381	1350	1323	1294	1273
1247	1209	1180	1146	1139	1126	1083	1051
1012	970	950	920	904	887	868	797
779	758	676	660	645			

(Cycloheptène -1')-yl-2-acétonitrile.

La méthode utilisée est celle décrite par Org. Synth. pour la préparation du cyclohexenylacétonitrile (voir ci-dessus).

50 gr. (0,446 mol.) de cycloheptanone, 35 gr. (0,412 mol.) d'acide cyanacétique, 1,25 gr. d'acétate d'ammonium et 35 cc. de benzène sec sont chauffés à reflux dans un appareil à séparation d'eau automatique. La température du bain est de 160-165° (température interne : 120-125°). Après 3 heures de chauffage 7,2 cc. d'eau, soit 97 % de

(1).- Org. Synth. 31, p. 25

E = 105°/22

n_D = 1,4787/21° .

la théorie, se sont séparés. Le benzène est alors chassé à pression ordinaire et le mélange résiduel est chauffé sous vide à 165° (température du bain); la décarboxylation se présente aussitôt, après le départ du gaz carbonique, la pression diminue et on recueille entre 115 et 120°/20 mm., 45 gr. de nitrile contenant en suspension un léger solide blanc. Le solide est séparé et le liquide est repris par 25 cc. d'éther; cette solution est lavée avec 5 cc. d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % puis avec 5 cc. d'eau et séchée sur sulfate de sodium. On rectifie

$$a) \begin{cases} E^{\circ} = 85-119^{\circ}/23 \text{ mm.} \\ n_D = 1,4750/20^{\circ} \end{cases}$$

$$b) \begin{cases} E^{\circ} = 119-121^{\circ}/23 \text{ mm.} \\ n_D = 1,4830/20^{\circ} \end{cases}$$

la fraction a) contient en partie de la cycloheptanone n'ayant pas réagi; le cycloheptenylacétonitrile constitue la fraction b); (le rendement est de 68 %); une partie de celle-ci est redistillée pour analyse et spectres :

$$\begin{cases} E^{\circ} = 110^{\circ}/15 \\ n_D = 1,4838/16^{\circ} \end{cases}$$

Analyse : $C_9 H_{13} N$ calc. C% 79,95 H% 9,69 N% 10,36
tr. C% 79,32 H% 9,62 N% 10,14

Le solide blanc entraîné par le nitrile au cours de la distillation, est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau; il est recristallisé dans l'hexane : $F = 156^{\circ}$. Le point de fusion du mélange avec l'amide de l'acide cycloheptenylacétique ($F = 158^{\circ}$) est de 157° .

Spectre ultra-violet du nitrile :

Le spectre ne montre pas de maximum au-delà de $220 m\mu$;
pour $\lambda = 220 m\mu$, ($\log \epsilon = 2,96$).

Spectre infra-rouge du nitrile :

3162	3042	2932	2850	2671	2246	2221
1666	1618	1452	1419	1380	1365	1335
1279	1222	1160	1095	1078	1013	967
953	926	882	855	845	791	736
722	665					

Acide (cyclohexène-1')-yl-2-acétique.

20 gr. (0,164 mol.) de cyclohexénylacétonitrile et 85 cc. de potasse aqueuse à 20% sont chauffés à reflux pendant 40 heures (température intérieure = 106°); le dégagement d'amoniac a alors cessé. Après refroidissement le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec 30 cc. de benzène, puis acidifié à froid par de l'acide chlorhydrique 6N ; l'acide cyclohexénylacétique libéré est extrait 5 fois avec 50 cc. de benzène. On sèche et rectifie :

a) E = 140°/14 ou 105-108°/1,3

F = 34-36°

p = 16 g. (70 %)

b) E = 125-130°/1,3

F = 56-58°

p = 2,1 g.

La fraction a) qui cristallise très facilement par refroidissement constitue l'acide cyclohexénylacétique; une partie est redistillée:

E = 101°/08 nD = 1,4760/40°

F = 38° tablettes incolores (hexane)

On a intérêt à distiller l'acide sous vide poussé pour obtenir un produit incolore.

La fraction b) cristallise aussi par refroidissement; les cristaux sont facilement sublimes : F = 60-62° (aucune absorption dans l'ultra-violet). Il s'agit d'acide cyclohexane-ol-1-acétique-1.

Spectre ultra-violet :

Le spectre ne présente pas de maximum au-delà de 220 mμ

$\lambda = 220 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 3,03$

$\lambda = 240 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 2,19$

Rappelons que l'acide conjugué présente un maximum à 226 mμ ($\epsilon = 13.200$).

Amide (1) :

F = 154° (bloc Maquenne), feuillets incolores (eau-éthanol).

(1).- Schnider et Hellerbach: Helv. chim. Acta. 33, (1950), 1437
amide : F = 151° .

Anilide (1):

F = 116-117°, aiguilles incolores (eau-éthanol)

λ = Max. = 243 m μ (log. ϵ = 4,19)

Sel de S-benzylisothiouronium :

F = 151° 5 feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : C₁₆ H₂₂ O₂ N₂ S :

calc. C% 62,72 H% 7,24

tr. C% 62,71 H% 7,37

Acide (cycloheptène-1')-yl-2-acétique.

Une solution de 20 g. (0,148 mol.) de cyclohepténylacétonitrile dans 25 g. de méthylcellosolve est additionnée à une solution aqueuse de potasse préparée à partir de 50 cc. d'eau et de 18,5 g. de potasse en pastille. On chauffe à doux reflux pendant 8 heures (température intérieure = 106°); il s'est alors dégagé 83% d'ammoniac théorique. Après refroidissement, on verse dans 200 cc. d'eau et extrait 5 fois avec 25 cc. de chloroforme ; ces extraits réunis forment la solution A. La solution aqueuse restante est acidifiée par de l'acide chlorhydrique, 6N ; l'acide cyclohepténylacétique libéré est extrait 4 fois avec 30 cc. de chloroforme; on lave 1 fois avec de l'eau et sèche sur sulfate de sodium (solution B).

La solution A après séchage et évaporation du solvant donne un résidu constitué en partie par de la cycloheptanone et par l'amide de l'acide cyclohepténylacétique.

La solution B est distillée :

E = 108-109°/08 nD = 1,4874/21°

p = 10,5 g. (46 %)

Une partie est redistillée :

E = 106° 5/08 nD = 1,4870/20°

Analyse : C₉ H₁₄ O₂

calc. C% 70,10 H% 9,15

tr. C% 69,95 H% 8,99

Spectre ultra-violet :

Le spectre ne présente pas de maximum au-delà de 220 m μ :

(1).- Wagner :

anilide : F = 118-119° .

$\lambda = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,23$

$\lambda = 240 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,59$

Amide :

F = 161° cristaux incolores (eau-éthanol)

Analyse : $\text{C}_9 \text{H}_{15} \text{O N}$

calc. C%	70,55	H%	9,87
tr. C%	70,70	H%	10,04

Anilide :

F = 79° prismes incolores (eau-éthanol)

$\lambda \text{ Max.} = 244 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,17$)

Sel de S-benzylisothiouronium :

F = 151° 5 feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $\text{C}_{17} \text{H}_{24} \text{O}_2 \text{N}_2 \text{S}$

calc. C%	63,73	H%	7,55	N%	8,74
tr. C%	63,78	H%	7,78	N%	8,81

(Cyclohexène-1')-yl-2propionate d'éthyle.

Dans un ballon de un litre à 3 tubulures, on place 29 g. (0,45 mol.) de zinc activé (1) et 150 cc. de benzène anhydre déthiophéné et on distille une partie du benzène pour bien enlever les dernières traces d'humidité. On monte alors le ballon avec un agitateur, un réfrigérant à reflux et une ampoule à brome et additionne quelques cc. du mélange des réactifs (42 g. ou 0,43 mol. de cyclohexanone et 73 g. ou 0,41 mol. d' α -bromopropionate d'éthyle); on chauffe doucement au bain-marie jusqu'à déclenchement de la réaction, puis ajoute goutte à goutte, en agitant et de manière à maintenir un léger reflux, le reste des réactifs dilués par 150 cc. de benzène. Après la fin de l'addition, on chauffe encore à reflux pendant 1 heure 1/2. Le mélange réactionnel refroidi est versé en agitant dans 200 cc. d'acide sulfurique à 20% glacé. On sépare la couche benzénique et extrait la couche aqueuse deux fois avec 50 cc. de benzène; on réunit les couches benzéniques et les lave successivement 2 fois avec 50 cc. d'acide sulfurique à 5 %, deux fois avec 30 cc. de carbonate de sodium à 10% et trois fois avec 30 cc. d'eau ; on sèche sur sulfate de sodium et distille une partie du benzène pour éliminer toute trace d'eau.

(1).- préparé par lavage avec éther de pétrole, acide chlorhydrique à 5 %, eau, alcool et séchage dans dessiccateur.

Le liquide résultant est additionné de 58 g. (0,41 mol.) d'anhydride phosphorique et chauffé à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, on décante et rince trois fois le solide avec 50 cc. de benzène; les diverses fractions liquides sont réunies et lavées avec du carbonate de sodium à 5% puis de l'eau jusqu'à neutralité; on sèche et distille, après le départ du benzène, il passe un peu de cyclohexanone, puis le cyclohexenylpropionate d'éthyle (30 g. soit 40%) :

E = 105-107°/16 mm.

nD = 1,4625/21° 5.

Une partie est redistillée (1) :

E = 103°/15

nD = 1,4631/21°

Spectre ultra-violet :

Se spectre ne présente pas de maximum au-delà de 220 mμ ;
pour $\lambda = 220 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,08$.

Spectre infra-rouge :

3469	2984	2940	2844	2645	1727	1663
1479	1463	1450	1376	1331	1238	1180
1159	1139	1099	1065	1047	1026	950
918	895	802	803	792		

(Cycloheptène-1')-yl-2-Propionate d'éthyle.

On opère comme précédemment. A partir de 129,5 g. (0,715 mol.) d'α-bromopropionate d'éthyle et de 86 g. (0,77 mol.) de cycloheptanone on obtient 81 g. (58 %) de cyclohepténylpropionate d'éthyle :

E = 120°/17

nD = 1,4665/18° 5.

(1).-Morel - Thèse Delft (1947), p. 77 indique E= 100°/12

Auwers : Ann. Chem. 387, (1912), 230 indique 115-116°/15 et
nD = 1,4646/17° 5.

Dauben et Hance : J. Am. chem. soc. 75 (1953), 3352
E = 122-123°/30 nD = 1,4600 /25°

Une partie est distillée pour l'analyse et les spectres :

$$E = 117^{\circ}/15 \quad n_D = 1,4648/23^{\circ}$$

Analyse : $C_{12} H_{20} O_2$

calc. C%	73,43	H%	10,27
tr. C%	73,18	H%	10,34

Spectre ultra-violet :

Le spectre ne présente de maximum au-delà de 220 m μ :

$$\lambda = 220 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 3,29$$

Spectre infra-rouge :

3481	2981	2930	2843	2687	1725
1663	1470	1464	1452	1380	1328
1224	1218	1178	1096	1075	1061
1024	980	965	940	895	865
793	770				

(Hydroxy-1'-cycloheptyl-1')-2-propionate d'éthyle.

L'ester β -hydroxy, intermédiaire dans la préparation du cyclohepténylpropionate d'éthyle (voir ci-dessus) peut être isolé. Après réaction, extraction et lavages, la solution benzénique obtenue, au lieu d'être traitée par l'anhydride phosphorique, est distillée; on recueille d'abord un peu de cycloheptanone n'ayant pas réagi, puis l'ester hydroxy :

$$E = 141-143^{\circ}/17 \quad n_D = 1,4675/22^{\circ}$$

le rendement est de 65 %/.

Une partie est redistillée :

$$E = 104^{\circ}/1 \text{ mm} \quad n_D = 1,4674/21^{\circ} 5$$

Analyse : $C_{12} H_{22} O_3$

calc. C%	67,25	H%	10,35
tr. C%	66,91	H%	10,46

Acide (cyclohexène-1')-yl-2-propionique.

36 g. de cyclohexenylpropionate d'éthyle (0,234 mol.), 18 g. de soude et 70 cc. d'eau sont chauffés à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on extrait deux fois avec 40 cc. d'éther; la solution aqueuse est alors refroidie par un bain de glace et acidifiée par de l'acide chlorhydrique 3N, on extrait 3 fois avec 60 cc. de chloroforme et sèche sur sulfate de sodium. Par distillation, on obtient 22 g. (72 %) d'acide liquide incolore d'odeur forte et désagréable:

E = 142-3°/16 mm.

nD = 1,4845/22°

Par redistillation (1) :

E = 98-99°/0,4

nD = 1,4850/11°

Spectre ultra-violet :

Se spectre ne présente pas de maximum au-delà de 220 mμ ;

pour: $\lambda = 220 \text{ m}\mu$, log. $\epsilon = 3,01$

$\lambda = 240 \text{ m}\mu$, log. $\epsilon = 2,25$

Sel de S-Benzylisothiouronium :

F = 144° feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : C₁₇ H₂₄ O₂ N₂ S

calc. C% 63,73 H% 7,55

tr. C% 63,66 H% 7,47

Anilide (1) :

F = 125° aiguilles incolores (isooctane)

(1).- Heilbronn , p. 640 : E = 153°/22, nD = 1,4841/21°

anilide : F = 123-4° aiguilles (méthanol).

Acide (cycloheptène-1')-yl-2-propionique.

30 g. (0,153 mol.) de cyclohepténylpropionate d'éthyle, 63 cc. d'éthanol et 20 cc. de soude à 30 % sont chauffés à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, on évapore une partie de l'alcool sous vide à une température inférieure à 35°; on reprend par un peu d'eau et extrait deux fois avec 50 cc. d'éther. La solution aqueuse résultante est acidifiée (bain de glace) par de l'acide chlorhydrique 3N et extraite au chloroforme. Après séchage, on obtient par distillation 23,5 g. (91 %) d'un liquide incolore à odeur forte:

$$E = 124^{\circ}/0,6$$

$$n_D = 1,4853/25^{\circ} 5$$

Par redistillation sous azote :

$$E = 104^{\circ}/0,3$$

$$n_D = 1,4881/16^{\circ}$$

Analyse : $C_{10} H_{16} O_2$

calc. C% 71,39

H% 9,59

tr. C% 71,50

H% 9,62

Spectre ultra-violet :

Se spectre ne présente pas de maximum au-delà de 220 m μ ;

pour: $\lambda = 220 \text{ m}\mu$ (log. $\epsilon = 3,20$)

$\lambda = 240 \text{ m}\mu$ (log. $\epsilon = 2,33$)

Sel de S-Benzylisothiouronium :

F = 148° feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{18} H_{26} O_2 N_2 S$

calc. C% 64,65

H% 7,84

tr. C% 64,83

H% 7,92

(Cyclohexène-1')-yl-1-Propanone-2 .

1) A partir de la cyclohexanone et de l'acétone :

Nous utilisons la méthode de Wallach [Ann.chem. (1912), 394, 362] : on additionne 196 g. (2 mol.) de cyclohexanone et 348 g. (6 mol.) d'acétone pur et sec à une solution de méthylate de sodium dans le méthanol (46 g. de sodium dans 600 cc. de méthanol) et laisse au repos à température ordinaire pendant 4 jours. On additionne alors 300 cc. d'eau et décante l'huile qui se sépare;

on recommence deux autres fois avec 200 cc. d'eau et sépare à chaque fois l'huile surnageante. On réunit les huiles, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et distille (1) :

$E = 87-89^{\circ}/17 \text{ mm.}$ $n_D = 1,4768/17^{\circ}$
(liquide jaune-vert odorant)

$\lambda = \text{Max.} = 240 \text{ m}\mu$ ($\log. \epsilon = 3,32$) (2)

2) A partir du chlorure de cyclohexénylacétyle et du diméthylcadmium :

Dans un ballon à trois tubulures monté avec un agitateur, un réfrigérant à reflux et une ampoule à robinet, on place 65 cc. (0,126 mol.) d'une solution titrée de bromure de méthylmagnésium dans l'éther (dosage par acidimétrie); on refroidit par un bain de glace et additionne en agitant 12,4 g. (0,0675 mol.) de chlorure de cadmium sec; après addition de 100 cc. d'éther, on chauffe à reflux pendant une heure (le test de Gilman est alors négatif). On distille une partie de l'éther, additionne 100 cc. de benzène anhydre et distille encore jusqu'à ce que tout l'éther soit chassé. A la solution benzénique de diméthylcadmium ainsi préparée, on additionne en agitant une solution de 7,9 g. (0,051 mol.) de chlorure de cyclohexénylacétyle, fraîchement distillé, dans 700 cc. de benzène, et chauffe à reflux pendant 45 minutes tout en continuant d'agiter. Après refroidissement, on hydrolyse par de la glace pilée et 25 cc. d'acide sulfurique à 20%. On décante la couche organique et extrait trois fois la couche aqueuse avec 20 cc. de benzène. Les différentes couches benzéniques sont réunies et lavées successivement avec 40 cc. d'eau, 40 cc. de carbonate de sodium à 5%, 40 cc. d'eau et 20 cc. d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium; on sèche sur sulfate de sodium et distille. On obtient 3 g. (44 %) de cétone incolore :

$E = 85-87^{\circ}/15$ $n_D = 1,4730/19^{\circ} 5$

3) A partir de l'acide cyclohexénylacétique et du méthyllithium:

La solution de méthyllithium dans l'éther est préparée selon la technique de Van Dorp et Arens [Rec. Trav. Chim. P.B. 65, (1946), 338] et dosée par acidimétrie: 175 cc. de cette solution (0,175 mol.) sont additionnés rapidement, en agitant et sous atmosphère d'azote, à une solution de 10,5 g. (0,075 mol.) d'acide cyclohexénylacétique dans 100 cc. d'éther. Le mélange devient jaune en même temps que le reflux de l'éther s'établit; la coloration disparaît rapidement et est remplacée par un trouble blanc. Après la fin de l'addition on continue

(1).- Morel : Thèse, p. 76 (Delft, 1947) indique $E = 85^{\circ} 5/15$.

(2).- Mondon : Ann. Chem. (1952), 577, 181 indique :

$\lambda = \text{Max.} = 242 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2010$)

d'agiter pendant 30 minutes à température ordinaire. On hydrolyse en versant le mélange réactionnel sur de la glace pilée, sépare la couche organique et extrait la couche aqueuse deux fois avec de l'éther. Les extraits étherés sont réunis et lavés jusqu'à neutralité avec de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et rectifie. On obtient 6,5 g. (63%) de cétone, liquide absolument incolore :

$$E = 87^{\circ}/17 \quad n_D = 1,4760/15^{\circ} 5 \quad (1)$$

$$\lambda \text{ Max.} = 285 \text{ m}\mu \quad (\log. \epsilon = 2,10)$$

Semicarbazone (2) (3) :

F = 145° (décomposition) cristaux incolores (eau-éthanol).

$$\lambda \text{ Max.} = 227 \text{ m}\mu \quad (\log. \epsilon = 4,14)$$

Phénylsemicarbazone :

F = 161° aiguille incolore (isopropanol)

$$\lambda \text{ Max.} = 247 \text{ m}\mu \quad (\log. \epsilon = 4,40)$$

Analyse : $C_{16} H_{21} O N_3$

calc. N % 15,49

tr. N % 15,44

2-4-Dinitrophénylhydrazone (3) :

Après chromatographie dans hexane-tétrachlorure de carbone 3/2 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 97° aiguilles oranges

$$\lambda \text{ Max.} = 360 \text{ m}\mu \quad (\log. \epsilon = 4,35)$$

Analyse : $C_{15} H_{18} O_4 N_4$

calc. N % 17,60

tr. N % 17,70

(1).- Dickins, Hugh et Kon : J. chem. soc. 1928, 1630

$$E = 83^{\circ}/12$$

$$n_D = 1,4731/18^{\circ}6$$

(2).- Bohlmann : Ber. 84 (1951), 345

$$F = 147^{\circ} \quad \lambda \text{ Max.} = 225 \text{ m}\mu$$

(3).- Mondon : Ann. Chem. 577 (1952), 181

semicarbazone: F = 146° $\lambda \text{ Max.} = 227 \text{ m}\mu$ (log. $\epsilon = 4,13$)

2-4 D NP : F = 98°.

Au cours de cette chromatographie, une zone passant après la zone principale ($F = 97^\circ$) a été séparée; par évaporation, on obtient une quantité très faible de cristaux oranges, qui sont recristallisés dans chloroforme-éthanol :

$$F = 126-127^\circ$$

$$\lambda_{\text{Max}} = 362 \text{ m}\mu \quad (\log. \epsilon = 4,26)$$

Spectre infra-rouge :

3461	2928	2865	2648	1707	1663	1621
1442	1427	1356	1321	1266	1230	1157
1133	1082	1051	1016	962	920	859
835	803	787	750	660		

4) A partir du cyclohexénylacétonitrile et du méthyllithium :

La solution de méthyllithium préparée comme ci-dessus (0,042 mol.) est additionnée en agitant, sous azote, à une solution de 0,038 mol. de nitrile dans 20 cc. d'éther; on refroidit avec un bain de glace durant l'addition et agite ensuite pendant encore une heure 1/2. On hydrolyse par de la glace pilée, additionne 30 cc. d'acide sulfurique 6N glacé et chauffe à reflux 2 h 1/2. On décante, lave la couche organique avec de l'eau, sèche et distille; on obtient un liquide jaune clair, (19 %) :

$$E = 94^\circ/18$$

$$n_D = 1,4779/17^\circ$$

(Cycloheptène-1')-yl-1-Propanone-2- .

1) A partir du chlorure de cyclohepténylacétyle et du diméthylcadmium :

On opère comme précédemment; on obtient à partir de 5 g. de chlorure, 1,07 g. de cétone (25%) :

$$E = 95-100^\circ/20$$

$$n_D = 1,4788/21^\circ$$

2) A partir de l'acide cyclohepténylacétique et du méthyllithium:

On opère comme précédemment. A partir de 0,15 mol. de méthyllithium et de 0,056 mol. d'acide, on obtient 7,2 g. (85%) de cétone, liquide incolore à odeur agréable. (1).

(1).- Hugh, Kon et Mitchell : J. chem. Soc. (1929), 1435

$$E = 95^\circ/13$$

$$n_D = 1,4760/18^\circ \text{ 8}$$

$$E = 107^\circ/18$$

$$n_D = 1,4778/20^\circ$$

Spectre ultra-violet :

$$\lambda \text{ Max.} = 287 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 2,08)$$

Le spectre ultra-violet pris sur une queue de distillation d'indice $n_D = 1,4804/22^\circ$ présente un autre aspect :

$$\lambda \text{ Max.} = 241 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 3,16)$$

Spectre infra-rouge :

3537	2924	2861	2671	1707	1660	1611
1445	1356	1328	1271	1234	1159	1098
1072	1007	967	950	907	852	803 779
755						

Semicarbazone :

Il n'a pas été possible d'obtenir un corps fondant à point fixe après plusieurs recristallisations dans chloroforme-acétate d'éthyle; le point de fusion varie entre 144° et 166° . Hugh, Kon et Mitchell (J. Chem. Soc., 1929, 1435) indiquent $F = 128-129^\circ$ (hexane-acétate d'éthyle).

Phénylsemicarbazone :

$$F = 165^\circ \quad \text{aiguille incolore (isopropanol)}$$

$$\lambda \text{ Max.} = 248 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 4,42)$$

Analyse : $C_{17} H_{23} O N_3$

calc. N% 14,73

tr. N% 14,72

2-4-dinitrophénylhydrazone :

Le solide recueilli après chromatographie (zone homogène) dans hexane-tétrachlorure de carbone 1/3 est recristallisé dans le méthanol: les cristaux obtenus ne sont pas homogènes; par recristallisation dans le méthanol, on arrive à séparer deux produits différents A et B :

A.- $F = 86-88^\circ$ cristaux jaune orange mal formés (méthanol)

$$\lambda \text{ Max.} = 361 \text{ m}\mu \quad (\log. \varepsilon = 4,31)$$

Analyse : $C_{16} H_{20} O_4 N_4$

calc. C% 57,82 H% 6,07 N% 18,86

tr. C% 58,01 H% 6,00 N% 18,93

B.- F = 125° cristaux oranges insolubles dans le méthanol (chloroforme-éthanol).

λ Max. = 362 m μ (log. ϵ = 4,32)

Analyse : C₁₆ H₂₀ O₄ N₄

calc. N % 16,86

tr. N % 16,80

(Cyclohexène-1')-yl-3-butanone-2 :

On opère de la même façon que pour les cétones précédentes. A partir de 0,20 mol. de méthyllithium et de 0,075 mol. d'acide on obtient par fractionnement 9 g. (80%) d'un liquide incolore à odeur camphrée (1) (2) :

E = 82°/11

nD = 1,4715/23°

Une partie est redistillée pour l'analyse et les spectres:

E = 97°/21

nD = 1,4722/23°

Analyse : C₁₀ H₁₆ O

calc. C% 78,89 H% 10,59

tr. C% 79,11 H% 10,71

Spectre ultra-violet :

λ Max. = 288 m μ (log. ϵ = 2,29)

Spectre infra-rouge :

2937	2656	1707	1658	1453	1441	1376
1360	1321	1274	1249	1218	1174	1138
1155	1098	1059	1041	1019	971	951
916	858	840	805			

Semicarbazone (2) :

F = 167° bâtonnets incolores (eau-éthanol)

(1).- Morel : Thèse Delft (1947), p. 78 E = 94-96°/15

(2).- Thakur: J. Chem. Soc. (1933), 1481 :

E = 93-94°/14

nD = 1,4701/20°

Semicarbazone : F = 170° .

Phénylsemicarbazone .

F = 182° petites aiguilles incolores (dioxane)

λ Max. = 247 m μ (log. ϵ = 4,47)

Analyse : C₁₇ H₂₃ O N₃

calc. C%	71,54	H%	8,12
tr. C%	71,36	H%	8,13

2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans tétrachlorure de carbone-cyclohexane 3/4 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 122° cristaux jaunes

λ Max. = 361 m μ (log. ϵ = 4,36)

Analyse : C₁₆ H₂₀ O₄ N₄

calc. C%	57,82	H%	6,07
tr. C%	57,81	H%	6,43

(Cycloheptène-1')-yl-3-butanone-2-

On opère comme précédemment. A partir de 0,49 mol. de méthyllithium et de 0,18 mol. d'acide, on obtient par distillation 21,5 g. (72 %) d'un liquide incolore à odeur camphrée :

E = 96-98°/13

n_D = 1,4760/21°

Une partie est redistillée pour l'analyse et les spectres :

E = 98°/13

n_D = 1,4750/22° 5

Analyse : C₁₁ H₁₈ O

calc. C%	79,46	H%	10,92
tr. C%	79,70	H%	11,12

Spectre infra-rouge :

2948	2857	2685	1704	1654	1450	1334
1358	1329	1278	1252	1221	1167	1110
1095	1076	1058	997	962	948	889
848	817	799				

Spectre ultra-violet :

λ Max. = 288 m μ (log. ϵ = 2,38)

Semicarbazone :

F = 188°5 corr. prisme incolore (éthanol)

Analyse : $C_{12}H_{21}ON_3$

calc. C%	64,54	H%	9,48	N%	18,82
tr. C%	64,43	H%	9,41	N%	18,69

Phénylsemicarbazone :

F = 191° corr. petites aiguilles incolores (dioxane)

λ Max. = 249 m μ (log. ϵ = 4,48)

Analyse : $C_{18}H_{25}ON_3$

calc. C%	72,20	H%	8,42	N%	14,04
tr. C%	72,02	H%	8,44	N%	14,09

2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans tétrachlorure de carbone-hexane 2/1 et recristallisation dans chloroforme-éthanol, on obtient des cristaux oranges qui, à 79-80° se désagrègent et à 91-92° se liquéfient complètement :

λ Max. = 362 m μ (log. ϵ = 4,33)

Analyse : $C_{17}H_{22}N_4O_4$

calc. C%	58,94	H%	6,40
tr. C%	58,89	H%	6,57

Méthyl-2-tétraméthylène-4,5-Furanne :

1) On utilise la méthode décrite par Morel et Verkade (1).
A partir de 35 g. (0,25 mol.) de cyclohexénylacétone ($n_D=1,4751/19^\circ$), on obtient 16 g. (32%) de sultone, qui par décomposition fournissent 7 g. de furanne, liquide incolore odorant (menthe), jaunissant légèrement par conservation :

E = 77°/18

$n_D = 1,4935/18^\circ$

le rendement total est de 23%.

Par redistillation su sodium (1) :

E = 71°/13

$n_D = 1,4941/16^\circ$

(1).- Morel et Verkade : Rec. Trav. Chim.P.B. 68, (1949), 619,
70, (1951), 35

indiquent : E= 77-79°/17,

$n_D = 1,4950/20^\circ$.

donne une coloration violette avec le chloranile .

Spectre infra-rouge :

3107	2937	2868	1713	1644	1586	1448
1410	1383	1356	1301	1254	1223	1149
1124	1036	993	957	910	846	824
790	761	670				

Méthyl-2-pentaméthylène-4,5- Furanne :

1). On opère de la même façon que pour le furanne précédent; à partir de 20 g. (0,131 mol.) on obtient tout d'abord 15 g. de sulfone; celle-ci est décomposée à l'acide d'oxyde de zinc et de poudre de cuivre (pour les détails expérimentaux, voir Morel et Verkade. Après extraction et mélange, on distille sur sodium; on obtient 28 g. (14 %) de furanne, liquide incolore à odeur de menthe (1) :

$$E = 83-85^{\circ}/13 \quad n_D = 1,4989/17^{\circ} 5$$

donne une coloration violette avec le chloranile.

Le furanne peut se conserver sans alteration en tube scellé, à l'abri de la lumière.

Spectre infra-rouge :

3080	2919	2862	1700	1638	1585	1447
1412	1384	1368	1350	1323	1278	1256
1235	1223	1175	1147	1134	1099	1081
1041	995	971	946	896	838	797
725	700					

Acétonyl-2-cyclohexanone.

2,4 g. de méthyl-2-tétraméthylène-4,5-furanne, 9 cc. d'eau, 9 cc. d'éthanol et 0,55 cc. d'acide sulfurique concentré, sont chauffés à reflux pendant 2 heures; on neutralise par du carbonate de potassium, extrait à l'éther, lavé à l'eau jusqu'à neutralité et séché sur sulfate de sodium. Par rectification on obtient d'abord quelques gouttes de furanne (0,17g., coloration bleue avec le chloranile) puis 1,52 g. (56%) de dicétone :

(1).- Iwanoff : Ber. (1954), 87, 1600

$$E = 83-85^{\circ}/12 \quad n_D = 1,4968/20^{\circ}.$$

E = 75-78°/0,9 mm nD = 1,4684/19°

Par redistillation :

E = 83-84°/1,2 mm nD = 1,4670/20°

λ Max. = 276 m μ (log. ϵ = 1,61) dans l'hexane.

Analyse : C₉ H₁₄ O₂

calc. C%	70,10	H%	9,15
tr. C%	69,89	H%	9,39

Spectre infra-rouge :

3517	3428	2938	2856	2649	1705	1466	
1454	1432	1413	1362	1320	1276	1255	
1232	1203	1165	1131	1101	1080	1042	
1002	967	947	910	887	854	807	726

N-p-nitrophénylpyrrole :

Après chromatographie dans le cyclohexane

F = 88° prismes jaune orange (hexane)

λ Max. = 326 m μ (log. ϵ = 3,90) dans le chloroforme

Analyse : C₁₅ H₁₆ O₂ N₂

calc. C%	70,29	H%	6,29	N%	10,93
tr. C%	70,33	H%	6,22	N%	10,73

Bis-2,4-dinitrophénylhydrazone:

Après chromatographie dans chlorure de méthylène et re-cristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 202-204° microcristaux oranges

Analyse : C₂₁ H₂₂ O₈ N₈

calc. C%	48,97	H%	4,31	N%	21,87
tr. C%	48,83	H%	4,37	N%	21,84

Oxydation de la (Cyclohexène-1')-yl-1-propanone-2 par les peracides

L'acide perbenzoïque est préparé selon Org. Réactions VII, 393.

La réaction est effectuée de la façon suivante: la solution chloroformique d'acide perbenzoïque (0,0261 mol. de peracide) est placée dans une fiole jaugée de 200 cc. et refroidie à 0°; on y additionne 0,0218 mol. de cyclohexénylpropanone et complète à 200 cc., par du chloroforme glacé. On maintient à 0° et suit le cours de la réaction par dosage iodométrique du peracide consommé; la réaction est terminée au bout de quelques heures (on peut, par exemple, laisser les réactifs en contact une nuit à 0°). Il y a eu 88% de cétone oxydée. Pour détruire les produits acides, dont le peracide en excès, on lave avec une solution aqueuse froide de carbonate de sodium à 10% jusqu'à ce que la solution de lavage soit alcaline, puis avec une solution de chlorure de sodium jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et évapore le chloroforme: on obtient un liquide orange A, odorant, ne donnant pas de coloration avec^{le} chloranile; ce liquide est soumis à divers traitements.

1).- Le liquide A est fractionné sous vide poussé: il n'y a pas de déshydratation apparente. On obtient un liquide incolore ne donnant pas de coloration avec le chloranile :

$$E = 72-76^{\circ}/0,6$$

$$n_D = 1,4672/22^{\circ}$$

Analyse : $C_9 H_{14} O_2$ (formule correspondant à celle de l'époxyde).

$$\text{calc. } C\% 70,10$$

$$H\% 9,15$$

$$\text{tr. } C\% 69,79$$

$$H\% 9,05$$

Le spectre infra-rouge indique l'existence dans la molécule d'une fonction carbonyle, mais nous n'avons pu obtenir ni phénylsemicarbazone ni 2-4-dinitrophénylhydrazone.

Si la distillation est effectuée sous une pression plus forte, il y a déshydratation du liquide et le distillat obtenu (le point d'ébullition n'est pas fixe) donne une coloration violette avec le chloranile, indiquant ainsi la présence d'une furanne 2, 3, 5-Tri-substitué.

2).- Le liquide A en solution dans le toluène anhydre est chauffé à reflux pendant 15 minutes en présence de quelques milligrammes d'acide paratoluènesulfonique dans un appareil à séparation d'eau automatique. La déshydratation est immédiate et la solution noircit rapidement. On neutralise avec du carbonate de potassium, sèche et distille:

$$E = 85-86^{\circ}/25$$

$n_D = 1,4890/19^{\circ}$ (liquide à odeur de menthe donnant une coloration violette avec le chloranile.

Par redistillation :

$$E = 80-81^{\circ}/18$$

$$n_D = 1,4901/20^{\circ}$$

Il s'agit du méthyl-2-tétraméthylène-4, 5-furanne (voir ci-dessus); le rendement est de 35%.

3).- Le liquide A (5 g.) est chauffé à reflux pendant 2 heures avec une solution hydroalcoolique d'acide sulfurique à 5% (18 cc. d'eau, 18 cc. d'éthanol, et 1, 1 cc. d'acide sulfurique concentré). Après refroidissement on neutralise, extrait à l'éther et sèche. On fractionne sous vide :

- a) $E = 80-85^{\circ}/16$ $n_D = 1,4712/19^{\circ}$ (liquide odorant jaune vert)
- b) Fraction intermédiaire.
- c) $E = 82^{\circ}/0,6$ $n_D = 1,4668/19^{\circ}$ (liquide incolore).

La fraction a) doit contenir un peu de furanne et un autre corps de structure inconnue.

La fraction c) constitue l'acétonyl-2-cyclohexanone : le spectre infra-rouge est identique à celui de l'acétonylcyclohexanone, préparée ci-dessus par coupure hydrolytique du furanne correspondant. Le rendement est de l'ordre de 35 à 40 %.

Oxydation de la (Cycloheptène-1')-yl-1-propanone-2 par les peracides.

On opère de la même façon que pour l'oxydation de la cyclohexé-nylpropanone (voir ci-dessus); 5,645 g. (0,0371 mol.) de cétone et 0,445 mol. d'acide perbenzoïque en solution chloroformique (volume total = 200 cc.) sont laissés en contact pendant une nuit à 0°. Un dosage montre alors que la cétone a réagi en totalité. On traite le mélange réactionnel de la façon habituelle; on obtient par évaporation du solvant un liquide jaune clair A.

1).- Préparation du furanne :

Le liquide A précédent est mis à reflux pendant 2 heures avec 25 cc. d'eau, 25 cc. d'éthanol et 1,5 cc. d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on neutralise par du carbonate de potassium et extrait à l'éther. Par distillation on obtient 2,52 g. (45%) d'un liquide incolore à odeur de menthe :

$$E = 84-87^{\circ}/11 \quad n_D = 1,4917/19^{\circ}.$$

Par redistillation sur sodium :

$$E = 84^{\circ}/15 \quad n_D = 1,4932/19^{\circ} \text{ (coloration violette avec le chloranile)}$$

Il s'agit de méthyl-2-pentaméthylène-4,5-furanne.

On peut utiliser, au lieu d'acide perbenzoïque, une solution d'acide monoperphthalique dans l'éther (Org, Synth. 20, 70 et Org. Réactions VII, 393).

La réaction est beaucoup plus lente (environ 5 jours à 0°), mais le produit final est le même.

2).- Essai de préparation de l'acétonyl-2-cycloheptanone:

Le produit d'époxydation A précédent ou bien le furanne lui-même est mis à reflux dans une solution hydroalcoolique d'acide sulfurique à 5% pendant 24 heures ou bien dans un mélange eau-acide acétique contenant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (1). Par extraction, puis distillation, on récupère la majeure partie du furanne; on obtient cependant quelques gouttes d'un liquide incolore :

$$E = 85-90^{\circ}/0,5$$

$$n_D = 1,4735/22^{\circ} \text{ (pas de coloration avec le chloranile).}$$

Le spectre infra(rouge montre qu'il s'agit d'acétonyl-2-cycloheptanone (voir p.), mais tous les essais effectués pour la caractériser en tant que γ -dicétone, n'ont pas donné de résultats nets. Le rendement ne dépasse pas 6 à 7 %.

Diméthyl-2,3-tétraméthylène-4,5-furanne.

L'oxydation par l'acide perbenzoïque est effectuée de la même façon que pour la cyclohexénylpropanone; 0,0266 mol. de cyclohexénylbutanone et 0,0292 mol. de peracide en solution chloroformique (Vol. total = 200 cc.) sont laissés en contact une nuit à 0°. Un dosage montre alors que la cétone a réagi en totalité. On traite le mélange réactionnel de la façon habituelle; après évaporation du chloroforme, on obtient environ 4,5 g. d'un liquide odorant, ne donnant pas de coloration avec le chloranile.

Ce liquide A est chauffé à reflux pendant 30 minutes avec une solution hydroalcoolique d'acide sulfurique (préparée à partir de 20 cc. d'eau, 20 cc. d'éthanol et 1 cc. d'acide sulfurique concentrée). Après refroidissement, on neutralise avec du carbonate de potassium et entraîne directement à la vapeur d'eau; le distillat est saturé avec du chlorure de sodium et extrait à l'éther; on sèche sur potasse et distille. On obtient 2,39 g. (60%) de furanne (2) :

$$E = 86-87^{\circ}/12$$

$$n_D = 1,4929/22^{\circ}$$

Une partie est distillée sur sodium :

$$E = 86^{\circ}/11$$

$$n_D = 1,4939/19^{\circ} \text{ coloration bleue avec le chloranile.}$$

(1).-Fétizon : Thèse, Paris (1955).

(2).- Morel et Verkade : Rec. Trav. Chim. P.B. 70, (1951), 48

$$E = 89^{\circ}/11$$

$$n_D = 1,4943/20^{\circ}.$$

Spectre infra-rouge :

2939	2847	2723	2648	1707	1655	1609
1449	1390	1360	1344	1324	1271	1255
1232	1159	1143	1074	1058	1040	964
951	901	852	823	799	746	719

[(Epoxy-1',2'-cyclohexyl)-1'] -3-butanone-2.

Lors de la préparation du diméthyl-tétraméthylène-furanne (voir page précédente), nous avons isolé, après réaction de l'acide perbenzoïque et lavage alcalin, un liquide odorant A. Celui-ci est distillé sous vide sans déshydratation apparente :

E = 60-63°/0,3

nD = 1,4675/20°.

Par redistillation nous obtenons un liquide incolore :

E = 69°/0,5

nD = 1,4650/23°

Analyse : C₁₀ H₁₆ O₂

calc. C% 71,39

H% 9,59

tr. C% 71,16

H% 9,61

Si la distillation est effectuée à pression ordinaire (250°, température du bain), il y a déshydratation brutale et un liquide distille entre 100 et 150°; ce liquide donne une coloration bleue avec le chloranile indiquant ainsi la présence de furanne tétra substitué.

Semicarbazone :

La précipitation a lieu au bout de quelques minutes par addition d'eau:

F = 228° corr. (capillaire scellé), aiguilles incolores
(eau-éthanol).

Analyse : C₁₁ H₁₉ O₂ N₃

calc. N% 18,65

tr. N% 19,75

Essai avec la réaction à la 2-4dinitrophénylhydrazine :

On n'obtient aucun précipité, le mélange devenant de plus en plus sombre.

Diméthyl-2,3-pentaméthylène-4,5-furanne.

On le prépare comme l'homologue inférieur. A partir de 0,0264 mol. de cyclohepténylbutanone et de 0,0315 mol. d'acide perbenzoïque en solution chloroformique (volume total = 250 cc.), on obtient, sans isoler l'époxyde intermédiaire, 2,58 g. (60%) de furanne, liquide incolore :

$$E = 104-110^{\circ}/16$$

$$n_D = 1,4984/20^{\circ}.$$

Une partie est redistillée sur sodium :

$$E = 97^{\circ}/13$$

$$n_D = 1,4985/21^{\circ} \text{ coloration bleue avec le chloranile.}$$

Analyse : $C_{11} H_{16} O$

calc. C% 80,44

H% 9,83

tr. C% 80,36

H% 9,96

Spectre infra-rouge :

2941	2853	2737	2680	1712	1648
1599	1448	1389	1368	1350	1336
1281	1259	1237	1224	1205	1152
1117	1071	1043	1030	1007	972
950	901	850	830	812	799
761	719				

[(Epoxy-1',2'-cycloheptyl)-1']-3-butanone-2 .

On l'isole de la même façon que l'homologue inférieur :

$$E = 76-78^{\circ}/0,4$$

$$n_D = 1,4767/21^{\circ}$$

Par redistillation nous obtenons un liquide incolore:

$$E = 80^{\circ}/0,4$$

$$n_D = 1,4745/21^{\circ}.$$

Analyse : $C_{11} H_{18} O_2$

calc. C% 72,49

H% 9,36

tr. C% 72,90

H% 10,28

Semicarbazone :

$$F = 175^{\circ} \text{ (déc.) } \text{feuillets incolores (eau-éthanol)}$$

Analyse : $C_{12} H_{21} O_2 N_3$

calc. C% 60,22

H% 8,85

tr. C% 60,18

H% 8,91

Avec le réactif à la 2-4-dinitrophényl-hydrazine on n'obtient aucun précipité.

Tétraméthylfuranne.

On opère de la même façon que pour le diméthyl-tétraméthylène-furanne (voir p. 68) : 6,2 g. (0,049 mol.) d'homomésitone ($n_D = 1,4425/22^\circ$) (Heilmann et Gaudemarie : Bul. Soc. Chim. 1954, 992) et 0,052 mol. d'acide perbenzoïque en solution chloroformique sont laissés en contact pendant 24 heures à 0° ; 91 % de la cétone ont alors réagi. Après traitement habituel, on obtient par distillation 1,5 g. (25 %) de tétraméthylfuranne :

$E = 65^\circ/36$ $n_D = 1,4559/16^\circ 5$ (1)
coloration bleue avec le chloranile .

Oxydation d'un mélange de pulégone et d'isopulégone par l'acide perbenzoïque.

Le mélange de départ possède les constantes suivantes :

$E = 92-96^\circ/15$ $n_D = 1,4803/21^\circ$

Il a été préparé par oxydation de l'isopulégol ($E = 88^\circ/11$, $n_D = 1,4748/16^\circ 5$) selon la méthode de Tiemann et Schmidt (2). Il possède d'après l'indice de réfraction, environ 20% d'isopulégone; 4,3 g. de ce mélange, soit 0,028 mol. de cétone et 0,028 mol. d'acide perbenzoïque en solution chloroformique, sont laissés pendant 24 heures à 0° . Au bout de ce temps, le peracide a réagi en totalité. Le mélange résultant est traité comme dans le cas de la cyclohexénylbutanone; après traitement acide, neutralisation et entraînement à la vapeur, on obtient par distillation 1,05 g. d'un liquide incolore à odeur de menthe:

$E = 88-100^\circ/13$ $n_D = 1,4802/16^\circ$ légère coloration
"lie de vin" avec le chloranile.

200 mmg. de ce liquide sont traités dans le benzène par la quantité correspondante d'anhydride maléique (coloration jaune pâle fugace, caractéristique des diènes). On laisse au repos à température ordinaire pendant quelques heures : il s'est formé un léger précipité blanc que l'on sépare (15 mg.) et recristallise, dans le benzène :

$F = 134^\circ$

(1).- Fétizon : Thèse, Paris (1955)

$E = 50^\circ/18$ $n_D = 1,4586/17^\circ$

Gaertner et Tonkyn : J. Am. chem. Soc. 73 (1951), 5872

$E = 145-8^\circ/7,48$ $n_D = 1,4550/20$

(2).- Tiemann et Schmidt : Ber. (1897), 30 , 28

Ce précipité ne déprime pas le point de fusion de l'adduct maléique du menthofuranne authentique ($F = 134^{\circ}$) (1) préparé à partir de la pulégone par la méthode de Treibs (2), modifiée par Morel et Verkade (3).

Le rendement de l'adduct maléique est de 5%, ce qui représente le pourcentage de menthofuranne dans le liquide obtenu par distillation, après réaction de l'acide perbenzoïque.

Méthallyl-2-cyclohexanone.

Dans un ballon à 3 tubulures de 1 litre, monté avec un agitateur, un réfrigérant à reflux et une ampoule à brome, on place une solution de 59 g. (0,65 mol.) de chlorure de méthallyl, et de 64 g. (0,65 mol.) de cyclohexanone dans 200 cc. de benzène anhydre. On additionne goutte à goutte en agitant à température ordinaire, 400 cc. d'une solution benzénique 1,62 N de tertioamylate de sodium (0,65 mol.) (4). Le mélange prend aussitôt une coloration orange, se trouble et s'échauffe légèrement jusqu'à 50° . L'addition dure 1 h 1/2. Après la fin de l'addition, on chauffe à reflux pendant 4 h 1/2, puis laisse une nuit au repos à température ordinaire : le milieu est encore alcalin. On additionne 200 cc. d'eau et neutralise exactement par de l'acide acétique dilué pour éviter toute émulsion lors des lavages. On décante la couche organique, extrait la couche aqueuse une fois par de l'éther, lave les couches organiques par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille. On recueille les fractions suivantes :

1) $E = 75-100^{\circ}/25 \text{ mm}$ $P = 13 \text{ g.}$

2) $E = 106-108^{\circ}/21 \text{ mm}$

$n_D = 1,4705/28^{\circ}$ $P = 40 \text{ g.}$

3) $E = 109-150^{\circ}/21$ $P = 18 \text{ g.}$

La fraction 1) est composée en partie de cyclohexanone n'ayant pas réagi.

(1).- Bedoukian : J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, 621 .

(2).- Treibs : Ber. , 70 (1937), 85 .

(3).- Morel et Verkade : Rec. Trav. Chim. P.B. 70 (1951), 45

(4).- La solution de tertioamylate de sodium dans le benzène est préparée et dosée selon Conia : Bull. Soc. Chim. (1950), 537.

La fraction 2) constitue la méthallylcyclohexanone (rendement = 40 %) ; c'est un liquide incolore à odeur de menthe.

La fraction 3) est un mélange de mono et diméthallylcyclohexanone.

Une partie de la fraction 2) est redistillée sous azote :

$E = 100^\circ/15 \text{ mm}$

$n_D = 1,4730/19^\circ$

Analyse : $C_{10} H_{16} O$

Calc. C% 78,89 H% 10,59

tr. C% 78,60 H% 10,49

Spectre ultra-violet :

$\lambda \text{ Max.} = 284 \text{ m}\mu$ (log. $\epsilon = 32$). Le spectre présente aussi un palier à $235 \text{ m}\mu$ pour lequel $\epsilon = 106$.

Spectre infra-rouge : (fréquence en cm^{-1})

3070	2942	2866	2661	1780	1705	1644	1464	1451
1379	1363	1345	1318	1293	1246	1229	1180	1129
1064	1002	959	924	888	802	761		

2-4-Dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans $\text{CH}_2 \text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$ 2/1 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

$F = 111-112^\circ$ bâtonnets jaunes

$\lambda \text{ Max.} = 364 \text{ m}\mu$ (log. $\epsilon = 4,34$).

Analyse : $C_{16} H_{20} O_4 N_4$

calc. N% 16,86

tr. N% 16,95

Semicarbazone :

$F = 166^\circ 5'$ petits rhomboèdres incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{11} H_{19} ON_3$

calc. N% 20,08

tr. N% 20,24

Méthallyl-2-Cycloheptanone.

Cette cétone est préparée de la même façon que la cétone précédente. A partir de 89 g. (0,8 mol.) de cycloheptanone et de 73 g. (0,8 mol.) de chlorure de méthallyle, on obtient par distillation, les fractions suivantes :

1) E = 75-110°/16

2) E = 114-117°/16 nD = 1,4782/19° P = 54 g.

3) E = 118-125°/16 nD = 1,4799/19°

La fraction 2) constitue la cétone désirée; le rendement est de 40%. Une partie est redistillée et présente les constantes suivantes :

E = 112°/15 mm nD = 1,4780/19°

Analyse : C₁₁ H₁₈ O

calc. C%	79,46	H%	10,92
tr. C%	79,20	H%	10,96

Spectre ultra-violet :

Le spectre présente un palier à 240-245 mμ (ε = 59) et un maximum d'absorption pour λ = 285 mμ (ε = 36).

Spectre infra-rouge (fréquence en cm⁻¹) :

3073	2945	2853	2687	1783	1699	1644	1452	1420
1377	1349	1325	1294	1221	1205	1167	1127	1103
1034	1005	974	933	888	829	786		

2-4 Dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans CCl₄ - C₆ H₆ 3/1 et recristallisation dans le chloroforme-éthanol :

F = 90° aiguilles jaunes

λ Max. = 364 mμ (log. ε = 4,36)

Analyse : C₁₇ H₂₂ N₄ O₄

calc. N%	16,18
tr. N%	16,20

Semicarbazone :

F = 110° feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{12} H_{21} O N_3$

calc. N% 18,82

tr. N% 19,12.

Allyl-2-cycloheptanone.

La cétone est préparée de la manière habituelle; à partir de 33 g. (0,3 mol.) de cycloheptanone, 23 g. (0,3 mol.) de chlorure d'allyle et 0,3 mol. tertioamylate de sodium en solution benzénique, on obtient après 5 heures de chauffage à reflux, puis extraction et distillation, 15,5 g. (35%) de cétone :

E = 104-107°/20

nD = 1,4764/19°

Par redistillation sous azote, on trouve :

E = 100°/15 mm

nD = 1,4759/19°

liquide incolore à odeur de menthe.

Analyse : $C_{10} H_{16} O$

calc. C% 78,89

H% 10,59

tr. C% 78,91

H% 10,69

Spectre ultra-violet :

Le spectre présente deux maxima d'absorption pour $\lambda = 240 m\mu$ et $\lambda = 285 m\mu$, sensiblement de même importance.

Spectre infra-rouge :

3061 2935 2867 2675 1698 1638 1455

1416 1376 1347 1325 1265 1217 1170

1160 1106 1044 1018 997 911 867

829 791

2-4-Dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans le tétrachlorure de carbone et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 107° prismes oranges

λ Max. = 364 $m\mu$ (log. ϵ = 4,36)

Analyse : $C_{16} H_{20} N_4 O_4$

calc. C%	57,82	H%	6,07
tr. C%	57,60	H%	6,22

Semicarbazone :

F = 146° bâtonnets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{11} H_{19} O N_3$

calc. N%	20,08
tr. N%	20,11

Allyl-2-cyclohexanone.

Cette cétone est préparée selon la méthode de Conia (1). A partir de 39 g. (0,42 mol.) de cyclohexanone, 31 g. de chlorure d'allyle (0,4 mol. de tertioamylate de sodium en solution benzénique, on obtient 18 g. (33 %) de cétone, liquide incolore à odeur de menthe :

E = 100°/23

Une partie est redistillée (1), (2) :

E = 89°/14

nD = 1,4664/28°

Spectre infra-rouge :

3060	2931	2865	2650	1703	1638	1466
1455	1438	1369	1347	1321	1303	1272
1247	1233	1202	1126	1063	1025	995
956	910	884	818	762	723	

2-4-Dinitrophénylhydrazone :

F = 146° tablettes oranges (chloroforme-éthanol)

λ Max. = 363 m μ (log. ϵ = 4,34)

(1).- Conia : Bul. Soc. Chim. (1950), 537 .

(2).- Mukherji et Bhattachargva : J. Org. Chem. 17 (1952) , 1202

indiquent : E = 94°/16 nD = 1,4666/25°

2-4 D N P : F = 145-6° .

Propyl-2-cyclohexanone.

4 g. d'allyl-2-cyclohexanone en solution dans le méthénol sont hydrogénés en présence de platine d'Adams. Après absorption du volume théorique d'hydrogène, on filtre et distille (1):

E = 101-102°/31 nD = 1,4539/20° 5

2-4-Dinitrophénylhydrazone (1) :

Après chromatographie dans $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_6$ 2/3 et recristallisation dans chloroforme éthanol :

F = 147-148° tablettes oranges.

Condensation du chlorure de méthallyle sur la méthyl-2-cyclohexanone.

La condensation est effectuée de la manière habituelle. On additionne goutte à goutte et en agitant à température ordinaire une solution de 0,8 mol. de tertioamylate de sodium dans le benzène à une solution de 90 g. (0,8 mol.) de méthyl-2-cyclohexanone et de 73 g. (0,8 mol.) de chlorure de méthallyle dans 250 cc. de benzène anhydre. L'addition dure 45 minutes : le mélange est alors trouble et a pris une coloration orange. L'addition terminée, on chauffe à reflux tout en continuant d'agiter; dès le début du chauffage, le trouble disparaît et la coloration vire au jaune; au bout de 2 heures le trouble réapparaît et devient de plus en plus net. Le chauffage est continué pendant encore 8 heures. Après refroidissement, le mélange résultant est traité comme il a été vu plus haut pour la méthallyl -2-cyclohexanone. Par distillation, on obtient 73 g. (55%) d'un liquide incolore :

E = 99-100°/13 nD = 1,4758/23° 5

(1).- Letsinger, Traynham et Bolko : J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 399

E = 105-107/42 nD = 1,4515/23° -2-4 D N P : F = 147-8°

Ce liquide (73 g.) et 65 g. (0,88 mol.) de formiate d'éthyle sont additionnés goutte à goutte avec agitation à une suspension refroidie par un bain de glace de 48 g. (0,88 mol.) de méthylate de sodium dans 400 cc. de benzène anhydre. On laisse ensuite au repos à température ordinaire pendant une nuit. On reprend alors par 250 cc. d'eau glacée et décante la couche benzénique. Celle-ci est extraite 4 fois avec 100 cc. de soude 2N glacée. Toutes les couches aqueuses sont réunies, lavées deux fois avec 50 cc. d'éther, puis acidifiées par de l'acide chlorhydrique à 10% : elles forment la phase A. Les couches organiques (benzéniques et étherées) sont réunies et forment la phase B.

Méthyl-2-méthallyl-2-cyclohexanone.

La phase acide A précédente est saturée avec du chlorure de sodium, extraite par l'éther et lavée jusqu'à neutralité avec de l'eau; on sèche sur sulfate de sodium et évapore l'éther. L'huile résiduelle est reprises par 3600 cc. de soude à 5% où elle se dissout, puis est entraînée lentement à la vapeur. Le distillat (environ 2 litres) est saturé avec du chlorure de sodium et extrait à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther, on obtient par distillation 42 g. de méthyl-2-méthallyl-2-cyclohexanone (ce qui représente 80 % du mélange des 2 cétones A et B) :

$$E = 97-98^{\circ}/12$$

$$n_D = 1,4760/24^{\circ} 5$$

Le rendement est de 31 % par rapport à la méthylcyclohexanone de départ. Par redistillation sous azote :

$$E : 96^{\circ}/11$$

$$n_D = 1,4754/25^{\circ} 5$$

Analyse : $C_{11} H_{18} O$

calc. C% 79,46 H% 10,92

tr. C% 79,33 H% 11,01

Spectre infra-rouge :

3059	2951	2868	2713	2660	1701	1642	1454
1433	1379	1359	1342	1317	1279	1256	1244
1221	1204	1152	1139	1123	1091	1076	1066
1038	1011	984	955	910	892	856	837
820	807						

2-4-Dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans le tétrachlorure de carbone et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 115° 5 Prismes oranges.

Analyse : C₁₇ H₂₂ N₄ O₄

calc. C% 58,94 H% 6,40
tr. C% 58,93 H% 6,42

Semicarbazone :

réactifs : La précipitation est obtenue par un léger chauffage des

F = 176° aiguilles incolores (éthanol-eau)

Analyse : C₁₂ H₂₁ O N₃

calc. N% 18,82
tr. N% 18,72

Méthyl-2-méthallyl-6-cyclohexanone.

La phase organique B (voir ci-dessus) est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium. Par distillation, on obtient 10 g. de liquide incolore, la méthyl-2-méthallyl-6-cyclohexanone (qui représente 20 % du mélange des 2 cétones A et B) :

E = 102°/14 nD = 1,4689/25° 5

Le rendement est de 7,5 % par rapport à la méthylcyclohexanone de départ. Par redistillation sous azote :

E = 97° 5/12 nD = 1,4695/23° 5

Analyse : C₁₁ H₁₈ O

calc. C% 79,46 H% 10,92
tr. C% 79,46 H% 11,20

Spectre infra-rouge :

3042	2953	2867	2718	2662	1704	1638	1453
1379	1333	1321	1294	1268	1248	1189	1128
1093	1071	1007	990	975	965	920	888
851	837	821	771				

2-4- Dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans CCl₄-CH₂Cl₂ 20/1 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 135° 5 petits parallélipipèdes oranges.

Analyse : $C_{17} H_{22} N_4 O_4$

calc. C%	58,94	H%	6,40
tr. C%	58,79	H%	6,45

Semicarbazone :

Aucun précipité ne se forme à froid ; par chauffage à reflux pendant 24 heures, puis repos à température ordinaire pendant plusieurs jours, un solide blanc se dépose peu à peu. On le recristallise 3 fois dans l'éthanol :

F = 158-162° (dec.) en capillaire scellé; microprismes incolores.

Analyse : $C_{12} H_{21} O N_3$

calc. N%	18,82
tr. N%	18,96

Lactol de la (méthyl-2'-dihydroxy-2',3'-propyl)-2-cyclohexanone.

1).- On additionne goutte à goutte en agitant une solution de 12,5 g. (0,079 mol.) de permanganate de potassium dans 240 cc. d'eau à une suspension de 12,02 g. (0,079 mol.) de méthallylcyclohexanone dans 100 cc. d'eau. On règle l'addition de manière à maintenir la température intérieure du mélange réactionnel entre + 3° et + 5° (bain de glace). Après la fin de l'addition, on agite encore pendant une heure en maintenant la même température, puis laisse au repos une nuit à 0°. On essore le précipité de bioxyde de manganèse et le lave plusieurs fois avec un mélange bouillant eau-alcool à 50 %. On réunit les divers filtrats et sature ceux-ci par du carbonate de potassium : un solide blanc cristallin se sépare à la surface du liquide; on le reprend par de l'acétate d'éthyle et on extrait 4 fois avec le même solvant. On sèche sur sulfate de sodium et évapore : on obtient 11 g. (75%) de cristaux incolores F = 134°.

Après 3 recristallisations dans méthanol-hexane :

F = 138° aiguilles incolores.

Le spectre ultra-violet ne présente aucune absorption.

Analyse : $C_{10} H_{18} O_3$

calc. C%	64,49	H%	9,74
tr. C%	64,52	H%	9,81

Spectre infra-rouge (en suspension dans le nujol) :

La bande d'absorption caractérisant la vibration de valence du groupe carbonyle n'est pas présente.

3512	3344	1281	1247	1214	1148	1139
1115	1104	1057	1003	953	935	886
862	851	798				

Semicarbazone :

Nous n'avons obtenu aucun précipité même par chauffage en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; il est probable que la semicarbazone se forme, mais qu'elle est soluble.

II). A une solution de 5,06 g. (0,0333 mol.) de méthallylcyclohexanone dans 50 cc. de chloroforme, on additionne goutte à goutte en agitant et en maintenant la température en-dessous de -10° , une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 0,046 mol. de peracide. L'addition dure une heure. On laisse ensuite le mélange réactionnel au repos une nuit à 0° . Un dosage iodométrique indique que l'acide perbenzoïque a été entièrement consommé. On neutralise par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 2%, lave avec de l'eau jusqu'à neutralité et sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation du chloroforme, on obtient 6,3 g. d'une huile jaune pâle. A cette huile on additionne 20 cc. de dioxane, 4 cc. d'eau et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et chauffe à reflux 1 heure. On neutralise et évapore le dioxane sous vide. On reprend par l'acétate d'éthyle et sèche; par évaporation on recueille 3,7 g. de cristaux incolores $F = 130^{\circ}$; le rendement est de 60 %.

Lactol de la (dihydroxy-2',3'-propyl)-2-cyclohexanone.

On opère comme précédemment (voir p. 80 méthode I); mais ici on concentre les filtrats sous vide à température inférieure à 30° avant de les saturer par du carbonate de potassium. A partir de 10 g. 0,0725 mol.) d'allylcyclohexanone et d'une quantité équivalente de permanganate de potassium, on obtient une huile qui cristallise lentement par repos à température ambiante. Le solide ainsi formé pèse 8,5 g (68%). Son point de fusion n'est pas net : $84-90^{\circ}$. Après trois recristallisations dans hexane-acétate d'éthyle :

$F = 92-96^{\circ}$ bâtonnets incolores.

Le spectre ultra-violet ne présente aucune absorption.

Analyse : $C_9 H_{16} O_3$

calc. C%	62,76	H%	9,36
tr. O%	62,55	H%	9,59

Spectre infra-rouge (en suspension dans le nujol) :

La bande d'absorption caractérisant la vibration de valence du groupe carbonyle est absente.

3328		1263	1252	1214	1192	1135
1108	1083	1046	964	953	937	896
889	860	846	822	772		

(Méthyl-2'-dihydroxy-2',3'-propyl)-2-cycloheptanone.

On additionne goutte à goutte en agitant, une solution aqueuse de permanganate de potassium (0,049 mol.) dans 150 cc. d'eau à une solution de 8 g. (0,049 mol.) de méthallylcycloheptanone dans 100 cc. de dioxane. On règle l'addition pour maintenir la température entre + 10° et + 15°. L'addition dure 1 h 1/2. On continue à agiter pendant 1 heure à + 10° puis laisse au repos une nuit à 0°. On essore, lave le précipité avec de l'eau bouillante, sature trois fois les filtrats avec du carbonate de potassium et extrait trois fois avec 100 cc. d'acétate d'éthyle. Par évaporation on obtient 8,5 g (85%) d'une huile jaune claire visqueuse, incristallisable.

Dosage par le métaperiodate de sodium :

Le dosage est effectué selon la technique d'Org. Reac. (II, 341) à l'aide de solutions titrées d'anhydride arsénieux et d'iode. Le résultat indique que l'huile obtenue contient 90% de glycol .

Spectre infra-rouge :

Le spectre pris sous forme liquide possède à 1704 cm⁻¹ une bande d'absorption prouvant la présence dans la molécule d'une fonction carbonyle.

Semicarbazone : On n'obtient aucun précipité.

(Dihydroxy-2',3'-propyl)-2-cycloheptanone.

On opère comme précédemment. A partir de 36,5 g. (0,24 mol.) d'allyl-2-cycloheptanone dissous dans 400 cc. de dioxane, on obtient 26,5 (60%) d'une huile jaune claire visqueuse incristallisable.

Spectre infra-rouge :

Le spectre pris sous forme liquide possède à 1695 cm⁻¹ une bande d'absorption prouvant la présence dans la molécule d'une fonction carbonyle.

Semicarbazone : on n'obtient aucun précipité.

Lactol de la (méthyl-2-(méthyl-2'-dihydroxy-2',3'-propyl)-6-cyclohexanone.

On opère comme précédemment (voir p. 80) . A partir de 8,5 g.

(,0,051 mol.) de cétone, dissous dans 85 cc. de dioxane, on obtient 7,5 g. de cristaux incolores (73 %) F = 97-103°.

Par recristallisation dans hexane-acétate d'éthyle :

F = 106° aiguilles incolores.

Analyse : $C_{11}H_{20}O_3$

calc. C%	65,97	H%	10,07
tr. C%	65,77	H%	10,08

Lactol de la Méthyl-2-(méthyl-2'-dihydroxy-2',3'-propyl)-2-cyclohexanone.

On opère comme précédemment. A partir de 20 g. (0,12 mol.) de méthyl-2-méthallyl-2-cyclohexanone dissous dans 180 cc. de dioxane et 20 cc. d'eau; on obtient 19,5 g. (81 %) d'une huile épaisse qui cristallise lentement : F = 88-96°.

Par recristallisation dans hexane-acétate d'éthyle :

F = 96-100° tablettes incolores.

Analyse : $C_{11}H_{20}O_3$

calc. C%	65,37	H%	10,07
tr. C%	66,11	H%	10,10

Spectre infra-rouge : (en suspension dans nujol)

La bande d'absorption caractérisant la vibration de valence du groupe carbonyle est absente :

3426	3346	1309	1286	1263	1214	1188
1160	1131	1078	1056	1013	989	963
938	917	909	887	877	798	

Acétonyl-2-cyclohexanone.

I).- A une solution de 3,48 g. (0,016 mol.) de métaperiodate de sodium dans 100 cc. d'eau distillée (pH = 4), on additionne rapidement en agitant 3 g. (0,016 mol.) de lactol (voir p. 80.) dissous dans 35 cc. de méthanol. La température monte de + 15 à + 27°. Après addition on continue à agiter à température ambiante pendant 2 heures puis laisse une nuit au repos à la même température; le pH ne varie pas au cours de la réaction et on peut suivre celle-ci par dosage du métapériodate à l'aide de l'anhydride arsénieux et de l'iode (pour tous détails au sujet de ce dosage, voir Organic. Réactions II, 341). Après réaction, (le dosage indique que tout le métapériodate

a réagi) on filtre le précipité de iodate de sodium, s'il y a lieu, extrait 3 fois par de l'éther et sèche sur sulfate de sodium; par évaporation on obtient 2,20 g. d'une huile jaune claire contenant en suspension un léger solide. La distillation de cette huile fournit 1,38 g. d'un liquide incolore :

$$E = 82^{\circ}/1 \quad n_D = 1,4671/18^{\circ}$$

Il s'agit d'acétonyl-2-cyclohexanone (56%): en effet, le liquide donne par condensation avec la p-nitraniline un N-p-nitrophénylpyrrole ne déprimant pas le point de fusion de celui de l'acétonylcyclohexanone authentique préparé par coupure hydrolytique du méthyl-2-tétraméthylène-4,5-furanne.

II).- On additionne en agitant 7,1 g. (0,016 mol.) de tétracétate de plomb à une solution de 3 g. (0,016 mol.) de lactol dans 40 cc. de benzène, contenant en suspension 5 g. de carbonate de potassium. L'addition dure 45 minutes et la température durant celle-ci monte de + 18 à + 25°. On continue encore à agiter pendant 3 heures à température ambiante et laisse une nuit au repos. On essore, lave le précipité avec du benzène et sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation et distillation, on obtient 1,28 g. (51%) d'acétonyl-2-cyclohexanone :

$$E = 80-82^{\circ}/0,8 \quad n_D = 1,4695/17^{\circ}$$

Acétonyl-2-cycloheptanone.

On opère comme précédemment (oxydation par le métaperdiodate de sodium).

A partir de 8,5 g. (0,0425 mol. de glycol), on obtient par distillation 4,5 g. de dicétone :

$$E = 91^{\circ}/0,7 \quad n_D = 1,4727/19^{\circ}$$

Le liquide, incolore, à la distillation, jaunit un peu à la longue.

Le rendement est de 62% à partir du glycol et de 56% à partir de la méthallylcycloheptanone. Une partie de la dicétone est redistillée(1)

$E = 89^{\circ}/0,6 \quad n_D = 1,4716/19^{\circ}$ le liquide se conserve incolore.

Analyse : $C_{10} H_{16} O_2$

calc. C%	71,39	H%	9,59
tr. C%	71,51	H%	9,81

(1).- Islam et Raphaël : J. Chem. Soc. (1955), 3153

$$E = 128^{\circ}/12 \quad n_D = 1,4700/19^{\circ} .$$

Spectre ultra-violet :

λ Max. = 274 m μ (log. ϵ = 1,70)

Spectre infra-rouge :

3408	2930	2862	2671	1704	1457	1403
1366	1287	1264	1247	1224	1168	1131
1104	1052	1038	995	974	954	932
896	817	784				

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans chlorure de méthylène-benzène 6/1 et recristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 186-7° (dec.) petits cristaux jaunes.

λ Max. = 365 m μ (log. ϵ = 4,63) dans le chloroforme.

Analyse :

calc. C%	50,000	H%	4,58	N%	21,20
tr. C%	50,14	H%	4,90	N%	21,34

N-p-nitrophénylpyrrole :

Après chromatographie dans cyclohexane et recristallisation dans l'hexane :

F = 112° bâtonnets oranges

λ Max. = 323 m μ (log. ϵ = 3,84) dans le chloroforme.

Analyse : C₁₆ H₁₈ O₂ N₂

calc. C%	71,09	H%	6,71
tr. C%	71,27	H%	6,90

Méthyl-2-acétonyl-6-cyclohexanone.

On opère comme pour l'acétonyl-2-cyclohexanone. A partir de 7,5 g. (0,375 mol.) de lactol (voir p. 82) et 8 g. (0,375 mol.) de périodate de sodium, on obtient avant distillation 5,5 g. d'un liquide jaune clair sentant encore nettement le formol. On le reprend alors par 40 cc. d'éther de pétrole léger, et le chauffe à reflux pendant 3 heures sous barbotage d'azote. On lave avec une solution aqueuse de bi-carbonate de sodium à 2% puis avec de l'eau, sèche et distille :

E = 74° 5-75°/0,6 n_D = 1,4638/23° .

Analyse : $C_{10} H_{16} O_2$

calc. C%	71,39	H%	9,59
tr. C%	71,47	H%	9,80

Spectre infra-rouge :

3416	2935	2878	1707	1454	1415	1365
1324	1274	1241	1221	1205	1166	1130
1099	1071	1032	1002	898	845	745

N-p-nitrophénylpyrrole :

Après chromatographie dans tétrachlorure de carbonehexane
2/1 de recristallisation dans l'hexane :

F = 92° cristaux oranges

λ Max. = 324 m μ (log. ϵ = 3,83) dans le chloroforme.

Analyse : $C_{16} H_{18} O_2 N_2$

calc. N%	10,36
tr. N%	10,17

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans CCl_4 - CH_2Cl_2 3/1 et recristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 170° (Bloc Maquenne) microcristaux jaunes

le point de fusion n'est pas net .

Méthyl-2-acétonyl-2-cyclohexanone.

On opère comme précédemment. A partir de 21 g. de lactol (voir p. 83) (0,105 mol.) et de 22,6 g. (0,105 mol.) de périodate de sodium, on obtient après purification comme ci-dessus, et distillation 13,8 g. (78 %) de dicétone :

E = 84°/0,5 nD = 1,4710/21°

Une partie est redistillée :

E = 71° 5/0,4 nD = 1,4703/22°

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2$

calc. C%	71,39	H%	9,59
tr. C%	73,98	H%	10,50

Spectre infra-rouge :

3415	2938	2879	2661	1704	1464	1454
1426	1400	1378?	1365	1325	1314	1289
1256	1237	1170	1149	1126	1032	1069
1001	980	958	934	900	862	807

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans $CCl_4-CH_2Cl_2$ 5/1 et recristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 205°5 (corr.) microcristaux oranges.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_8N_8$

calc. C%	50,00	H%	4,58	N%	21,20
tr. C%	50,15	H%	4,80	N%	21,48

(Cyclohexanone-2'-yl-1')-2-acétaldéhyde.

On opère comme précédemment, mais on maintient ici la température entre 10 et 15° durant l'addition et l'agitation ultérieure, et laisse au repos durant une nuit à 0°. Un dosage montre alors que tout le périodate a réagi. A partir de 15,4 g. (0,09 mol.) de lactol et 0,09 mol. de périodate de sodium, on obtient par distillation, d'abord une légère tête à 50-80°/0,5, puis, l'aldéhyde cétonique :

E = 80°/0,5 nD = 1,4719/23°

Le rendement est de 64 %.

Ce corps est un liquide incolore, d'odeur piquante, rougissant à l'air et donnant la réaction caractéristique des aldéhydes avec la liqueur de Fehling et l'oxyde d'argent ammoniacal; avec le chlorhydrate de métaphénylènediamine, l'aldéhyde ne présente de fluorescences verdâtres, mais se transforme lentement en un liquide rosé, épais et trouble (l'aldéhyde lévulique donne les mêmes réactions).

Par distillation :

E = 88°/1,5 nD = 1,4723/20°.

Analyse : $C_8 H_{12} O_2$

calc. C%	68,54	H%	8,63
tr. C%	67,33	H%	8,83

Spectre infra-rouge :

3428	2948	2866	2715	1720	1705	1452	1431
1391	1340	1318	1271	1255	1223	1195	1133
1109	1082	1051	1022	998	988	957	933
882	877	855	830	780			

-Dimédone :

F = 155-156° bâtonnets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{24} H_{34} O_5$

calc. C%	71,61	H%	8,51
tr. C%	71,47	H%	8,48

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans $Cl_4C-Cl_2CH_2$ 4/1 et recristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 188° (Bloc Maquenne) microcristaux jaunes

λ Max. = 356 m μ (log. ϵ = 4,64) dans chloroforme.

Analyse : $C_{20} H_{20} O_8 N_8$

calc. C%	48,00	H%	4,02	N%	22,39
tr. C%	48,20	H%	4,03	N%	22,23

Acide (cyclohexanone-2'-yl-1')-2-acétique.

I).- A partir de la carbéthoxy-2-cyclohexanone selon la méthode de Kuehl, Linstead et Orkin (J. Chem. Soc. 1950, 2213)

F = 72-74° (benzène-hexane)

Semicarbazone : (1)

F = 185° bâtonnets incolores (éthanol)

(1).- Par recristallisation dans eau-éthanol, on obtient des cristaux qui à 135° perdent leur eau de cristallisation.

Analyse : $C_{10} H_{17} O_3 N_3$

calc. C%	50,69	H%	7,09	N%	19,71
tr. C%	50,67	H%	6,98	N%	19,96

Sel de S-Benzylisothiouronium :

F = 162° feuillets incolores (eau-éthanol)

Analyse : $C_{16} H_{22} O_3 N_2 S$

calc. C%	59,61	H%	6,88
tr. C%	59,73	H%	7,07

II).- Par oxydation de la cyclohexanonylacétaldéhyde :

On additionne, en agitant, par petites portions du permanganate de potassium à un mélange chauffé au bain-marie de cyclohexanonylacétaldéhyde, de carbonate de potassium et d'eau; il y a aussitôt formation de bioxyde de manganèse. On laisse une nuit au repos, extrait à l'éther, acidifie la phase aqueuse et extrait celle-ci à l'éther. Après séchage et évaporation, on obtient une huile qui se solidifie. On recristallise dans un mélange benzènehexane : le point de fusion du mélange de ce corps et de l'acide obtenu par la méthode ci-dessus indique bien que les deux substances sont identiques.

(Cycloheptanone-2'-yl-1')-2-acétaldéhyde.

On opère comme précédemment. A partir de 24,5 g. (0,13 mol.) de glycol, on obtient par distillation, d'abord une tête à 70-87°/0,5 $n_D = 1,4784/18^\circ 5$, puis l'aldéhydecétonique :

E = 88-89°/0,5 $n_D = 1,4797/18^\circ 5$

Le rendement est de 50% .

Ce corps est un liquide incolore d'odeur piquante, rougissant à l'air; il se comporte de la même façon que son homologue inférieur, vis-à-vis des réactifs caractéristiques des aldéhydes.

Par redistillation :

E = 88°/0,5 $n_D = 1,4788/18^\circ 5$

Analyse : $C_9 H_{14} O_2$

calc. C%	70,10	H%	9,15
tr. C%	69,97	H%	9,02

Spectre infra-rouge :

3456	2927	2879	2726	1719	1699	1456	1402
1387	1350	1282	1263	1224	1166	1139	1105
1053	1038	994	971	938	916	888	

Dimédone :

F = 161°5 (corr.) tablettes incolores (eau-éthanol)

Analyse : C₂₅ H₃₆ O₅

calc. C%	72,08	H%	8,71
tr. C%	71,89	H%	8,84

Bis-2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans le chlorure de méthylène et recristallisation dans pyridine-éthanol :

F = 197° corr (dec.) microcristaux jaunes.

Tétraméthylène-2,3-pyrrole.

1).- Nous avons utilisé la méthode décrite par Org. Synth. II, 219, à propos de la préparation du diméthyl-2,5-pyrrole à partir de l'acétonylacétone.

700 mg. (0,005 mol.) de cyclohexanonylacétaldéhyde et 1,26 g. (0,01 mol.) de carbonate d'ammonium, sont chauffés à 110° (température du bain) sous azote pendant 45 minutes; on additionne 5 cc. d'eau et chauffe à reflux pendant 15 minutes. On décante, extrait deux fois avec du chloroforme et sèche sur chlorure de calcium. On évapore sous azote et distille. Le liquide recueilli cristallise.

Par sublimation, sous 12 mm., on obtient de magnifiques cristaux prismatiques incolores : F = 53° (1).

Ce pyrrole est assez stable à l'air. On le conserve sous azote.

Spectre infra-rouge (en solution dans le tétrachlorure de carbone):

3396	3092	2905	2855	2652	1473	1446
1364	1324	1090	916	905		

(1).- Treibs : Ann. Chem. (1936), 524, 285, indique :

F = 55° prismes incolores.

2).- 750 mg. (0,0053 mol.) de cyclohexanonylacétaldéhyde, 1,3 g. de carbonate d'ammonium et 30 cc. de benzène anhydre sont chauffés à reflux sous azote, dans un appareil à séparation d'eau automatique, pendant 30 minutes. Après extraction, distillation et sublimation, on obtient 125 mg. (20%) de pyrrole.

Pentaméthylène-2,3-pyrrole.

On opère comme précédemment (methode 1). A partir de 2,03 g. (0,0132 mol.) de cycloheptanonylacétaldéhyde et de 3,2 g. de carbonate d'ammonium, on obtient par distillation, un liquide qui cristallise très facilement (28%):

$$E = 117^{\circ}/13$$

$$F = 96-100^{\circ}$$

Par sublimation à $80^{\circ}/13$ mm. :

$F = 98^{\circ}$ prismes incolores.

Le pyrrole est assez stable à l'air; on le conserve sous azote. Il donne des colorations fugitives avec le chloranile : verte en solution étherée, bleu-violet en solution alcoolique.

Analyse : $C_9H_{13}N$

calc. N% 10,36

tr. N% 10,26

Spectre infra-rouge (fondu sur lame de sel gemme et resolidifié):

3354	3065	2918	2843	2670	1696	1479
1446	1341	1197	1158	1125	1079	1051
955	903	894	834	823	723	

Méthyl-2-pentaméthylène-4,5-pyrrole.

On opère comme précédemment. A partir de 1,15 g. (0,0069 mol.) d'acétonylcycloheptanone et de 1,6 g. de carbonate d'ammonium, on obtient par distillation 0,570 g. (65 %) d'un liquide incolore qui cristallise rapidement à 0° :

$$E = 115-118^{\circ}/12$$

$$F = 44-46^{\circ}$$

Par recristallisation dans l'hexane :

$$F = 47^{\circ} .$$

Les cristaux obtenus, soit par sublimation sous 0,5 mm, soit par recristallisation, sont incolores, mais rougissent aussitôt qu'ils sont exposés à l'air; le pyrrole se conserve mal même sous azote.

Le pyrrole donne avec le réactif d'Ehrlich une coloration rouge à froid, il donne avec le chloranile une coloration verte en solution étherée, vert foncé, puis rouge, en solution alcoolique. Il ne donne ni picrate ni picrolonate.

Analyse : $C_{10}H_{15}N$

calc. N% 9,39

tr. N% 9,34

Spectre infra-rouge (en solution dans le tétrachlorure de carbone):

3.500 3077 2925 2849 1449 1405
2679

Bicyclo-(4,3,0)-nonène-6-one-8.

7,03 g. (0,046 mol.) d'acétonylcyclohexanone et 50 cc. de potasse aqueuse à 5% sont chauffés à reflux sous azote pendant 6 heures. Après refroidissement, on acidifie par de l'acide sulfurique dilué, extrait quatre fois avec 100 cc. d'éther, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile jaune clair que l'on traite en totalité par le réactif à la semicarbazide; le précipité de semicarbazone est séché (6,7 g. soit 74 %) et recristallisé dans l'éthanol : $F = 217^{\circ}$.

Régénération de la cétone :

On met en suspension, dans 100 cc. d'eau, 2 g. de semicarbazone et 6 g. d'anhydride phthalique et entraîne à la vapeur; le distillat est saturé avec du chlorure de sodium et extrait à l'éther; on sèche et distille (1) :

$E = 115^{\circ}/17 \text{ mm.}$

$n_D = 1,5208/23^{\circ}$

$\lambda \text{ Max.} = 229 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 16800)$

Analyse : $C_9H_{12}O$

calc. C% 79,37 H% 8,88

tr. C% 79,86 H% 8,65

(1).- Islam et Raphaël : J. Chem. Soc. (1952), 4086

$E = 88^{\circ}/4 \quad n_D = 1,5190/19^{\circ} \quad \lambda \text{ Max.} = 228 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 16500)$

2-4 D N P : $F = 200^{\circ}$ aiguilles rouges

$\lambda \text{ Max.} = 258 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 10000)$ et $390 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 26500)$ semicarbazone:
 $F = 224^{\circ}$ (alcool).

Spectre infra-rouge :

3395	3051	2924	2862	2783	2636	1704	1666
1619	1447	1410	1354	1341	1329	1319	1293
1247	1200	1165	1128	1095	1077	1063	1040
949	935	890	855	833	818	767	671

2-4 dinitrophénylhydrazone : (1)

Après chromatographie dans le tétrachlorure de carbone et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 201° (corr.) aiguilles rouges

λ Max. = 256 m μ (ϵ = 18600) et 387 m μ (ϵ = 27500)

Semicarbazone : (1)

F = 222° (corr;) feuilletts incolores (éthanol)

La semicarbazone préparée à partir de la cétone régénérée est identique à la semicarbazone obtenue à partir de la cétone brute

Bicyclo-(5,3,0)-décène-7-one-9.

3 g. (0,018 mol.) d'acétonylcycloheptanone, 225 cc. de potasse aqueuse à 5 % et 15 cc. d'éthanol sont chauffés à reflux 4 heures sous azote. Après refroidissement, on sépare la cétone comme précédemment. On obtient 2,43 g. (91 %) d'une huile jaune clair qui est distillée (1) :

E = 132-134°/13 nD = 1,5230/16°

2-4-dinitrophénylhydrazone (1) :

Après chromatographie dans CCl₄-CH₂Cl₂ 5/1 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

(1).- Lloyd et Rowe : J. Chem. Soc. (1953), 3718 :

E = 94°/2

2-4- D N P : F = 185°

Islam et Raphaël : J. Chem. Soc. (1955), 3153

E = 118-120°/16 nD = 1,5212/19° λ Max. = 233 m μ (ϵ = 12600)

2-46 D N P : F = 184-5° λ Max. = 388 m μ (ϵ = 26700).

F = 185° (corr.) aiguilles rouges

λ Max. = 388 m μ (ϵ = 27500)

Analyse : C₁₆ H₁₈ N₄O₄

calc. N% 16,96

tr. N% 17,14

Bicyclo-(4,3,0)-méthyl-1-nonène-6-one-8.

10 g. (0,06 mol.) de méthyl-2-acétonyl-2-cyclohexanone, 50 cc. d'éthanol et 50 cc. de potasse aqueuse à 5% sont chauffés à reflux sous azote pendant 6 heures, puis on entraîne à la vapeur directement; on sature le distillat avec du chlorure de sodium et extrait à l'éther. Par évaporation puis distillation on obtient 8,3 g. (93 %) de cétone :

E = 72-74°/0,3

n_D = 1,5150/20°

La cétone est transformée totalement en semicarbazone, celle-ci après une recristallisation dans l'éthanol est hydrolysée par entraînement à la vapeur en présence d'anhydride phthalique (21 g. d'anhydride phthalique pour 7 g. de semicarbazone). Le distillat est saturé avec du chlorure de sodium et extrait à l'éther. On sèche et distille : on obtient 3,6 g. de cétone (rendement de la régénération = 80 %) :

E = 79° 5/0,7

n_D = 1,5156/18° 5 .

Par redistillation :

E = 125°/20

n_D = 1,5141/21°

λ Max. = 228 m μ (ϵ = 18300)

Analyse : C₁₀ H₁₄ O

calc. C% 79,5 H% 9,39

tr. C% 79,96 H% 9,70

Spectre infra-rouge :

3403	3059	2925	2873	2634	1699	1622	1444
1412	1378	1346	1324	1283	1252	1222	1174
1163	1138	1123	1087	1058	1014	983	963
932	905	890	852	826	811	715	

2-4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans CCl₄-CH₂Cl₂ 8/1 et recristallisation dans chloroforme-éthanol :

F = 158° (corr.) aiguilles rouges

λ Max. = 385 m μ (ϵ = 28000)

Analyse : C₁₆ H₁₈ N₄ O₄

calc. C%	58,17	H%	5,49
tr. C%	57,87	H%	5,46

Semicarbazone :

F = 206° (corr.) tablettes incolores

Analyse : C₁₁ H₁₇ O N₃

calc. C%	63,74	H%	8,27
tr. C%	63,58	H%	8,25

Bicyclo-(4,3,0)-méthyl-5-nonène-6-one-8.

920 mmg. de méthyl-2-acétonyl-6-cyclohexanone, 5 cc. d'éthanol et 70 cc. de potasse aqueuse à 5% sont chauffés à reflux pendant 6 heures. On entraîne à la vapeur et extrait, comme précédemment; on obtient une huile jaune clair que l'on transforme totalement en semicarbazone; celle-ci est recristallisée trois fois dans l'éthanol :

F = 223° (corr) feuillets incolores

Analyse : C₁₁ H₁₇ O N₃

calc. N%	20,77
tr. N%	20,00

2-4-dinitrophénylhydrazone :

On l'obtient à partir de la semicarbazone. Après chromatographie dans CCl₄-C₆H₆ 1/2 et recristallisation dans chloroforme éthanol :

F = 194° (Bloc Maquenne) aiguilles rouge-orange

λ Max. = 386 m μ (ϵ = 28700)

Analyse : C₁₆ H₁₈ O₄ N₄

calc. C%	58,17	H%	5,49
tr. C%	58,37	H%	5,69

Bicyclo-(4,3,0)-nonanone-8.

310 mg. (0,0023 mol.) de bicyclo-(4,3,0)-nonénone sont hydrogénés dans 30 cc. de méthanol en présence de catalyseur au palladium à 10% sur carbonate de strontium; en deux heures 1/2, 54 cc. d'hydrogène sont absorbés (volume théorique = 54,5 cc.). On filtre, évapore le méthanol et traite par le réactif à la semicarbazide; la semicarbazone formée est séparée et séchée : $F = 204^{\circ} 5$ (corr.). Après recristallisation dans l'éthanol, le point de fusion reste fixe (1) :

{ $F = 209^{\circ} 5$ corr. (dec.) en capillaire scellé
{ $F = 226^{\circ}$ au bloc Maquenne bâtonnets incolores.

Cette semicarbazone, traitée par le réactif de Schinz donne une 2,4-dinitrophénylhydrazone :

Après chromatographie dans le tétrachlorure de carbone (une seule zone) et recristallisation 2 fois dans chloroforme-éthanol :

$F = 132^{\circ}$ petits feuillets jaune-orange

λ Max. = $361 m\mu$ ($\log. \epsilon = 4,35$)

Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$

calc. C%	56,59	H%	5,70
tr. C%	56,63	H%	5,93

Bicyclo-(4,3,0)-méthyl-1-nonanone-8.

1,323 g. (0,00872 mol.) de bicyclo-(4,3,0)-méthyl-1-nonène-6-one-8 sont hydrogénés dans 60 cc. de méthanol en présence de catalyseur au palladium à 10 % sur carbonate de strontium. En deux heures 199 cc. d'hydrogène sont absorbés (volume théorique = 200 cc.). On filtre, évapore; on obtient un solide d'odeur camphrée, fondant à $35-39^{\circ}$ (2). Ce solide, en solution dans l'alcool, est traité par le réactif de la semicarbazide; la semicarbazone formée est séparée et recristallisée deux fois dans l'éthanol (le point de fusion est fixe):

(1).- Hückel : Ann.Chem.(1935), 518, 155 , indique :

pour la cétone-cis : semicarbazone : $F = 215^{\circ}$

cétone-trans: semicarbazone: $F = 243^{\circ}$

(2).- Linstead : J. Chem. Soc. (1937), 1140, indique :

pour la cétone-cis : $F = 39-40^{\circ}$ semicarbazone : $F = 220^{\circ}$

{ F = 208° 5 (corr.) en capillaire (dec.)
{ F = 233°-235° au bloc Maquenne feuillets incolores.

La semicarbazone traitée par le réactif de Chinz donne une 2,4-dinitrophénylhydrazone; après chromatographie dans le tétrachlorure de carbone (zone homogène) et recristallisation deux fois dans chloroforme-éthanol :

F = 147° aiguilles jaune-orange

Analyse : C₁₅ H₁₈ O₄ N₄

calc. C%	57,93	H%	6,33
tr. C%	57,82	H%	6,07

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Islam et Raphaël : J. Chem. Soc. (1952) 4.086
- 2 - Morel et Verkade : Rec. Trav. Chim.P.B. 67 (1948) 539
68 (1949) 619
70 (1951) 35
- 3 - Ebel, Huber et Brünner : Helv. Chim. Acta 12 (1929) 16
- 4 - Kuhn : J. Prakt Chem. : 156 (1940) 103
- 5 - Fusco et Trave : Gazz. Chim. Ital. 80 (1950) 496
- 6 - Jacquier et Lamet : Bull. Soc. Chim. (1955) 895, com.
- 7 - Cocker et Hornsby : J. Chem. Soc. (1947) 1.163
- 8 - Hurd et Mac Auley : J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1.650
- 9 - a) Linstead : J. Chem. Soc. (1927) 2.579
b) Kon et Linstead : J. Chem. Soc. (1929) 1.269
c) Kon, Linstead, Mac Lennan : J. Chem.Soc. (1932) 2.454
d) Kon et Thakur : J. Chem. Soc. (1930) 2.217
- 10 - Brown, Brewster et Schechter: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 467
- 11 - a) Wallach : Ann. Chem. 394 (1912) 362
b) Kudrat : J. Chem. Soc. (1936) 570
c) Jupp et Kon : J. Chem. Soc. (1928) 1.638
- 12 - Kon et coll. :J. Chem. Soc. (1929) 1.435
(1927) 1.546
(1928) 1.630
- 13 a) Darzens et Rost : C.R. Acad. Sc. 153 (1911) 775
b) Haworth et Fyfe : J. Chem. Soc. 105 (1914) 1.670
- 14 - Mousseron, Jacquier et Fontaine : Bull. Soc. Chim. (1952) 767
C.R.Acad.Sc. 232 (1951) 1.562
- 15 - a) Wallach : Ann. Chem. 343 (1905) 51
360 (1908) 31
365 (1909) 257
Dimroth : Ber. 71 B (1938) 1.333
b) Schneider et Hellerbach : Helv.Chim.Acta 33 (1950) 1.437
c) Hauser et Puterbaugh : J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 1.078
- 16 - Newman et Owen : J.Chem.Soc. (1952) 4.713
- 17 - Hardin, Haworth et Perkin : J.Chem.Soc. 93 (1908) 1.943

- 18 - Mathieson : J.Chem.Soc. (1951) 177
- 19 - Wallach : Ann. Chem. 345 (1906) 147
- 20 - Kon et May : J.Chem.Soc. (1927) 1.549
- 21 - Hugh, Kon et Mitchell : J.Chem.SOC (1929) 1.435
- 22 - Wite et Cope : J.Am.Chem.Soc. 65 (1943) 2.002
- 23 - Kitson et Griffith : Anal. Chem. 24 (1952) 334
- 24 - Marvel et Brace : J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) 37
- 25 - Braude et Wheeler : J.Chem.Soc. (1955) 320,331
- 26 - Laforge, Green et Gersdorff : J.Am.Chem.Soc. 70 (1948) 3.709
- 27 - Cason et Wolfhagen : J.Org.Chem. 14 (1949) 155
- 28 - Kardish et Linstead : J.Chem.Soc. (1929) 2.139
- 29 - Mousseron et Winternitz : C.R?Acad.Sc. 217 (1943) 428
- 30 - Falaise et Fregnier : Bull.Soc.Chim.Belges 42 (1933) 427
Reitz : Org. Synth. 24 96
- 31 - Laie, Fentress et Sherwod : J.Am.Chem.Soc. 66 (1944) 545
- 32 - Rajzman : Bull.Soc.Chim. (1948) 754
- 33 - Snyder et Elston : J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 3.039
- 34 - a) Cason et Wordie : J.Org.Chem. 15 (1950) 617
b) Cason et Phillips : J.Org.Chem. 17 (1952) 298
c) Cason, Gastaldo, Glusher, Allinger et Ashi : J.Org.Chem. 18
(1953) 1.129
- 35 a) Auwers et Ellinger : Ann. Chem. 387 (1912) 227
b) Wallach : Ann. Chem. 360 (1908) 44
c) Kon : J.Chem. Soc. (1932) 2.460
- 36 - Kon et Nargund : J.Chem. Soc. (1932) 2.461
Phalnikar et Nargund : J.Indian.Chem.Soc. 14 (1937) 756
- 37 - a) Grob et Rumpf : Helv.Chim.Acta 37 (1954) 1.438
b) Cason et Rinebrant : J.Org.Chem. 20 (1955) 1.591
c) Jocelyn et Polgar : J.Chem.Soc. 1953) 132
- 38 - Newman et Owen : J.Chem.Soc. (1952) 4.717
- 39 - Kappeler , Guëtter et Schinz : Helv.Chim.Acta 36 (1953) 1.862
- 40 - Vogt et Schinz : Helv.Chim.Acta 37 (1954) 1.779

- 41 - a) Eschonmoser et Schinz : *Helv.Chim.Acta* 37 (1954) 957
b) Kappeler et Eschonmoser et Schinz: *Helv.Chim.Acata* 36
(1953) 1.879
- 42 - Fieser : *J.Am.Chem.Soc.* 70 (1948) 3.209
- 43 - a) Shreeve et coll. : *Anal. Chem.* 22 (1950) 1.498
b) Sinclair et coll.: *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 2.570
- 44 - a) Stoll et Hinder : *Helv.Chim.Acta* 37 (1954) 1.863
b) Lecomte : *Bull.Soc.Chim.* (1955) 736
- 45 - a) Kon et Karayanan : *J.Chem.Soc.* (1927) 1.546
b) Birch, Kon et Norris : *J.Chem.Soc.* 123 (1923) 1.361
- 46 - Hugh, Kon et Mitchell : *J.Chem.Soc.* (1929) 1.435
- 47 - Kon : *J.chem.Soc.* (1926) 1.792
Morel : Thèse Delft. (1947)
- 48 - Thakur : *J.Chem.Soc.* (1933) 1.481
- 49 - Cason : *Chem.Rev.* 40 (1947) 15
Org.Synth. 28 (75)
- 50 - Gilmann et Van Ess : *J.Am.Chem.Soc.* 55 (1933) 1.252
- 51 - Arens et Van Dorp : *Rec.Trav.Chim.P.B.* 65 (1946) 338
Tegner : *Acta Chem.Scand.* 6 (1952) 782
Eschenmoser et Frey : *Helv.Chim.Acta* 35 (1952) 1.660
Stauffacher et Schinz : *Helv.Chim.Acta* 37 (1954) 1.233
Kappeler, Eschenmoser et Stauffacher : *Helv.Chim.Acta*
37 (1954) 957
Dauben et Jiu : *J.Am.Soc.* 76 (1954) 4.426
Sarytcheva et Preobrajinskii : *Zhur.Obsch.Khin.* 25 (1955) 1.775
- 51 bis : Sumrell : *J.Org.Chem.* 19 (1954) 817
- 52 - Heilmann, Gaudmaris et Noack : *Bull.Soc.Chim.* (1954) 990,992
- 53 - Colonge et Loly : *Ann.Chim.* 18 (1943) 312
- 54 - Maroni et Dubois : *Bull.Soc.Chim.* (1955) 129
- 55 - Treibs : *Ber.* 70 (1937) 85
- 56 - a) Swern : *Chem. Rev.* 45 (1949) 1
Org. Réac. VII 378
b) Wragg : *Bull.Soc.Chim.* (1952) 911
- 57 - Swern : *J.Am.Chem.Soc.* 69 (1947) 1.692
- 58 - Karrer et Stürzinger : *Helv.Chim.Acta* 29 (1946) 1.829
- 59 - Boeseken et coll. *Rec.Trav.Chim. P.B.* 50 (1931) 827
52 (1933) 874
55 (1936) 786

- 60 - Fiess et coll. J. Chem.Soc. 71 (1949) 14
72 (1950) 5.518
73 (1951) 3.968
- 61 - Sarett : J.Am.Chem.Soc. 69 (1947) 2.899
- 62 - Dauben et coll. : J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 1.504
76 (1954) 4.420
- 63 - Prileschajew : Bull.Soc.Chim. (4) 41 (1927) 687
- 64 - Medvedev et Blokh : J.Phys.Chem. URSS 4 (1933) 721
Meerwein et coll. : J.Prakt.Chem. 113 (1926) 9
Lagrange : Ann.Chim. (10) 8 (1927) 363
- 65 - Mousseron et coll.: Bull.Soc.Chim. (1946) 604, 622, 629
(1951) C. 89
C.R. Acad.Sc. 236 (1953) 927
- 66 - Fétizon : Thèse Paris (1955)
- 67 - Fritel et Baranger : C.R. Acad.Sc. 241 (1955) 674
- 68 - Burnes : J.Org. Chem. 21 (1956) 102
- 69 - Karrer et Jucker : Helv.Chim.Acta. 28 (1945) 300 427, 471, 474,
1.143, 1.146, 1.156
29 (1946) 229, 233
Karrer et coll.: Helv.Chim.Acta. 38 (1955) 638
- 70 - Lacey : J. Chem.Soc. (1954) 822
- 71 - Heilbronn et coll. : J. Chem. Soc. (1946) 55
- 72 - Bedoukian : J.Chem.Am.Soc. 70 (1948) 64
- 73 - Sernagiotto : Gazz.Chim.Ital. 47 (1) (1917) 150
- 74 - Naves : Parfum.Essent.Oil.Rec. (1945) 121
- 75 - Woodward et Eastman : J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 379
- 76 - Harries : Ber. 31 (1890) 37
- 77 - Young et Allen : Org.Synth.Coll.Vol. II, 219
- 78 - Hunsdiecker : Ber. 75 B (1942) 452
- 79 - Laicock : Ann.Chem. 258 (1890) 230
- 80 - Willstätter : Ber. 47 (1914) 308
- 81 - Sarett et coll.: J.Am.Chem.Soc. 74 (1952) 4.974
75 (1953) 2.112
- 82 - Conia : Bull. Soc.Chim. (1950) 533, 537

- 83 - Cornubert : C.R. Acad.Sc. 170 (1920) 1.259
186 (1928) 441
Ann.Chim. 16 (1921) 141
Bull.Soc.Chim.(4) 49 (1931) 1.329
- 84 - Colonge et Duroux : Bull.Soc.Chim. 7 (1940) 459
- 85 - Haller : Bull.Soc.Chim. (4) 39 (1926) 1.724
(4) 41 (1927) 367
- 86 - Birch, Jaeger, et Robinson : J.Chem.Soc. (1944) 501
(1945) 582
- 87 - Johnson et Posvic : J.Am.Chem.Soc. 67 (1945) 504
69 (1947) 1.361
- 88 - Bailey et Madoff : J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 2.707
- 89 - Cornubert et Anziani : C.R.Acad.Sc. 217 (1943) 197
- 90 - ~~Battersby~~ et Binks : J.Chem.Soc. (1955) 2.896
Ramage et Witehead : J.Chem.Soc. (1954) 4.336, 4.341
- 91 - Butz : J. am.Chem.Soc. 57 (1955) 1.314
Eliehl et Pillar : J. Am.Chem.Soc. 77 (1955) 3.602
Sheham et Bloom : J. Am.Chem.Soc. 74 (1952) 3.825
Inhoffem, Weisssermel et Kuinkert : Ber. 88 (1955) 1.319
Org. Synth. coll. Vol. II 307
- 92 - Normant : Bull. Soc. Chim. (1951) C. 115
- 93 - Hurd et Saunders : J.Am.Chem.Soc. 74 (1952) 5.324
- 94 - Heymann et Fieser : J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 5.252
- 95 - Fieser et coll. J.Am.Chem.Soc. 77 (1955) 5.896
- 95 bis - Brown et coll. J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 212
74 (1952) 1.894
- 96 - Mudgan et Young : J.Am.Chem.Soc. (1949) 2.988
- 97 - Criegee et coll.: Ber. 64 (1931) 260
73 (1940) 563
English et Barber : J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) 3.310
Bannister et Elsner : J.Chem.Soc. (1951) 1.066
- 98 - a) Org. Réaction II 341
b) English et Griswold : J.Am.Chem.Soc. 70 (1948) 1.390
Brown, Henbest et Jones : J.Chem.Soc. (1950) 3.634
- 99 - Islam et Raphaël : J.Chem.Soc. (1955) 3.153
- 100 - Fétizon et Baranger : C.R. Acad.Sc. 236 (1953) 1.428

- 101 - Fétizon, Fritel ,Levisalles et Baranger : C.R. Acad.Sc.
242 (1956) 2.014
- 102 - Windisch : C.Z. (1887) 468
- 103 - Djerassi et coll. : J. Org. Chem. 20 (1955) 1.046
Haworth et coll. : J. Chem.Soc. (1955) 1.983
Chem. Ind. (1956) 168
- 104 - Kuhn et Dury : Ann. Chem. 571 (1951) 44
Dann et Dimling : Ber. 86 (1953) 1.383
Bishop : J. Am.Chem.Soc. 67 (1955) 2.261
- 105 - Harries : Ber. 34 (1901) 1.488
- 106 - Paal : Ber. 18 (1885) 2.254
Knorr: Ann.Chem. 236 (1886) 290
- 107 - Hadono et Matsuno : J. Pharm.Soc.Japan. 48 (1924) 904
- 108 - Treibs et Dinelli : Ann.Chem. 517 (1935) 152
- 109 - Treibs : Ann. Chem. 524 (1936) 285
- 110 - Org. Synth. Coll. Vol. II 219
- 111 - Ciusa : C.A. (1921) 2.876
- 112 - Nozoe ; Seto, Maturama et Terasava : Chem.Ind. (1954) 1.357
- 113 - Treibs, Steinert et Kirchoff : Ann. Chem. 581 (1953) 54
- 114 - Hunsdiecker : Ber. 75 (1942) 455 et 460
- 115 - Crombit, Herper et coll. : J.Chem.Soc. (1946) 892
(1950) 1.152 3.552
(1951) 2.906
- 116 - Acheson et Robinson : J.Chem.Soc. (1952) 1.127
- 117 - Wilds et coll. J.Am.Soc. 69 (1947) 3.079
70 (1948) 1.166
75 (1953) 4.878
- 118 - LLOYD et Rowe : J.Chem.Soc. (1953) 3.718
- 119 - Rückel : Ann. Chem. 518 (1935) 155
- 120 - Linstead : J. Chem. Soc. (1937) 1.140
- 121 - Ashdown et Kletz : J.Chem.Soc. (1948) 1.454
Pinchas : Anal. Chem. 27 (1955) 2

- 122 - Lecomte : Bull.Soc.Chim. (1955) 727
- 123 - Prelong : J.Chem.Soc. (1950) 420
- 124 - Schubert et Sweney : J.Am.Chem.Soc. 77 (1955) 4.172
- 125 - Corey : J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 2.301
- 126 - Scott et Tarbell : J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 243
- 127 - Jones et Cole : J.am.Chem.Soc. 74 (1952) 5.648
- 128 - Bottomley, Cole et White/ J.Chem.Soc. (1955) 2.625

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES par la FACULTE

" Isométrie de rotation"

Vu et approuvé :

PARIS, le 21 Juin 1956

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PERES

Vu
et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris :

Jean SARRAILH

FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de PARIS
PROFESSEURS

Doyen.....J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre sup.	RIVIERE	T Géologie (SPCN)
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	GAUTHERET	T Biologie végét. (PCB)
R. LEVY	T Physiologie comparée	LUCAS	T Physique
FOCH	T Mécanique physique et Expérimentale	A.THOMAS	T Biologie cellulaire
de BROGLIE	T Théories physiques	GALLIEN	T Embryologie
JOB	T Chimie générale	EICHHORN	T Biologie végét.(PCB)
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	de CUGNAC	Biologie végét.(PCB8
GARNIER	T Géométrie supérieure	Mle CAUCHOIS	T Chimie physique
PERES	T Mécanique des fluides et applications	THELLIER	T Physique du Globe
LAUGIER	T Physiologie générale	AUDUBERT	T Electrochimie
M. CURIE	T Physique (PCB)	l'HERITIER	T Génétique
BARRABE	T Géol.Struc.et Géol. appliquée	GRIVET	T Radioélectricité
G.DARMOIS	T Calc.des prob. et Phys. Math.	PONCIN	T Mécanique des fluides
J.BOURCART	T Géogr.Phys.et Géol. dynam.	THIRY	T Mécanique appliquée
Mme JOLIOT-	T Physique nucléaire	DUBREIL	T Arith.et théorie des nombres
CURIE	et Radioactivité	QUELET	T Chimie organique
PLANTEFOL	T Botanique	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
CABANNES	T Recherches physiques	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
GRASSE	T Evol.des êtres organisés	CUVILLIER	T Géol.Struct.et Géol. appliquée
PREVOST	T Chimie organique	JUNG	T Pétrographie
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géom.	TRILLAT	T Chimie physique
CHAUDRON	T Chimie appliquée	WIEMANN	T Chimie (MPC)
WYART	T Minéralogie	JACQUINOT	T Spectrographie et Phy. Céleste
TEISSIER	T Zoologie	VASSY	Physique de l'atmosphère
MANGENOT	T Biologie végétale	DESTOUCHES	Théories physiques
P. AUGER	T Physique quantique et Relativité	M. PRUVOST	T Géologie
MONNIER	T Physiologie des fonctions	AMIEL	T Chimie (PCB)
PIVETEAU	T Géologie	HOCART	T Minéralogie
ROCARD	T Physique (ENS)	J.P.MATHIEU	T Physique (PCB)
H.CARTAN	T Mathématiques 'ENS)	COUTEAUX	T Biologie animale (PCB)
LAFFITTE	T Chimie générale	MAY	Biologie animale (PCB)
FAVARD	T Mécanique générale	CHOQUET	T Calc.diff.et Intégral
COULOMB	T Physique du Globe	FELDMANN	Biologie (PCB)
Mle COUSIN	T Biologie animale (PCB)	GUINIER	T Physique (PCB)
CHRETIEN	T Chimie générale	JOST	T Biologie (PCB)
P. DRACH	T Zoologie	FORTET	T Calc.probabilités
KASTLER	T Physique	SCHWARTZ	T Méth. Math. de la Phys.
EPHRUSSI	T Génétique	CHOUARD	T Physiologie végétale
WURMSER	T Biol. Physico-chimique Géol. (SPCN)	MALAVARD	T Aviation
		BRELOT	T Calcul différentiel
		NORMANT	T Chimie (PCB)
		BENARD	Chimie (PCB)
		BUVAT	Botanique (ENS)
		DUGUE	T Statis.mathématiques
		GELOSO	Chimie (SPCN)
		SOULAIRAC	T Physiophysiologie
		ULRICH	T Physiologie végétale
		MARECHAL	T Optique théorique et applications
		KIRMANN	T Théories chimiques

CHADEFAUD	T Botanique	SALEM	Mathématiques générales
ARNULF	Optique appliquée	ESCLANGON	T Physique (PCB)
M/MORAND	T Physique	LELON	T Mathématiques générales
SOLEILLET	T Physique	DEVILLERS	Anatomie et Histologie comparées
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides	EHRESMANN	Topologie Algébrique
DANJON	T Astronomie	FRANÇON	Physique (MPC)
FROMAGEOT	T Chimie biologique	GLANGEAUD	Géographie Physique et
LAPORTE	T Phys.génér. et Radioactivité	GODEMENT	Géologie dynamique
JANET	T Mécan. anal. et Mécan céleste	PISOT	Mathématiques (MPC)
PETIT	T Biologie maritime	E. ROCH	Calcul des Probabilités
QUENEY	T Météor. et dyn atmosphérique	SCHATZMANN	Géologie
DESTRIAU	Physique (M.P.C)	TERMIER	Astrophysique
Mle LE BRETON	Physiologie générale	ZAMENSKY	Paléontologie stratigraphique
			Mathématiques.générales

Secrétaire Général.....C MONIER

